

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-113240

(43)Date of publication of application : 18.04.2003

(51)Int.Cl. C08G 65/329
C08J 7/04
C08K 5/00
C08L 71/00
C09D 5/00
C09D171/00
C09J171/00
// C08G 63/668
C08L 67/00

(21)Application number : 2002-195095 (71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(22)Date of filing : 03.07.2002 (72)Inventor : YAMAMOTO NORINOBU
MATSUSHITA TERUNORI

(30)Priority

Priority number : 2001205337 Priority date : 05.07.2001 Priority country : JP

(54) CROSSLINKABLE MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a crosslinkable material capable of giving the corresponding crosslinked product exhibiting high performance not only in hydrophilicity and water absorptivity but also in water resistance, mechanical strength, stability with time, adhesion, etc., with good balance therebetween as well, and to provide applications of the crosslinkable material.

SOLUTION: This crosslinkable material has a polyether skeleton in the main chain and includes a functional group-bearing hydrophilic polymer in the side chain, making use of the crosslinkability of the hydrophilic polymer. Coating agents, molding compounds and adhesives each associated with the applications of the material include the crosslinkable material as the essential component. A water-based ink receiving body associated with one of the applications is such that the substrate thereof is surface-treated with the crosslinkable material. A molded form associated with another one of the applications is obtained by crosslinking the crosslinkable material.

AN 2003:299040 CAPLUS
DN 138:305291
ED Entered STN: 18 Apr 2003
TI Water-absorbing crosslinking materials with balanced properties, and water-resistant coatings, adhesives, ink receptors, and moldings therefrom
IN Yamamoto, Yoshinobu; Matsushita, Teruki
PA Nippon Shokubai Co., Ltd., Japan
SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 17 pp.
CODEN: JKXXAF
DT Patent
LA Japanese
IC ICM C08G065-329
ICS C08J007-04; C08K005-00; C08L071-00; C09D005-00; C09D171-00; C09J171-00; C08G063-668; C08L067-00
CC 38-3 (Plastics Fabrication and Uses)
Section cross-reference(s): 42, 74

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 2003113240	A2	20030418	JP 2002-195095	20020703
PRAI	JP 2001-205337	A	20010705		

CLASS

	PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
	JP 2003113240	ICM	C08G065-329
		ICS	C08J007-04; C08K005-00; C08L071-00; C09D005-00; C09D171-00; C09J171-00; C08G063-668; C08L067-00
		IPCI	C08G0065-329 [ICM,7]; C08G0065-00 [ICM,7,C*]; C08J0007-04 [ICS,7]; C08J0007-00 [ICS,7,C*]; C08K0005-00 [ICS,7]; C08L0071-00 [ICS,7]; C09D0005-00 [ICS,7]; C09D0171-00 [ICS,7]; C09J0171-00 [ICS,7]; C08G0063-668 [ICS,7]; C08G0063-00 [ICS,7,C*]; C08L0067-00 [ICS,7]
		IPCR	C08G0063-00 [N,C*]; C08G0063-668 [N,A]; C08G0065-00 [I,C*]; C08G0065-329 [I,A]; C08J0007-00 [I,C*]; C08J0007-04 [I,A]; C08K0005-00 [I,A]; C08K0005-00 [I,C*]; C08L0067-00 [N,A]; C08L0067-00 [N,C*]; C08L0071-00 [I,A]; C08L0071-00 [I,C*]; C09D0005-00 [I,A]; C09D0005-00 [I,C*]; C09D0171-00 [I,C*]

AB Title materials contain hydrophilic polymers having a polyether backbone and functional groups in the side chains. Thus, a polyester film was coated with a composition containing 30 parts polyethylene glycol pyromellitic dianhydride copolymer (Mn 135,000) and 0.44 part Epcros WS 500 (crosslinking agent) and cured to give an ink-receptive film, which showed good aqueous ink absorption and water resistance, and provided high-d. and clear images.

ST polyethylene glycol pyromellitic dianhydride copolymer crosslinking; hydrophilic polyether water resistance ink receptor; coating adhesive molding hydrophilic polyether water resistance

IT Polyoxalkylenes, uses

RL: IMF (Industrial manufacture); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)
(aminoplast-polyester-; water-absorbing crosslinking materials containing hydrophilic polyethers for water-resistant coatings, adhesives, ink receptors, and moldings)

IT Polyesters, uses

RL: IMF (Industrial manufacture); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)
(aminoplast-polyoxalkylene-; water-absorbing crosslinking materials containing hydrophilic polyethers for water-resistant coatings, adhesives, ink receptors, and moldings)

IT Polyoxalkylenes, uses

RL: IMF (Industrial manufacture); TEM (Technical or engineered material

use); PREP (Preparation); USES (Uses)
(polyester-; water-absorbing crosslinking materials containing hydrophilic polyethers for water-resistant coatings, adhesives, ink receptors, and moldings)

IT Aminoplasts
Polyurethanes, uses
RL: IMF (Industrial manufacture); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)
(polyester-polyoxyalkylene-; water-absorbing crosslinking materials containing hydrophilic polyethers for water-resistant coatings, adhesives, ink receptors, and moldings)

IT Polyesters, uses
RL: IMF (Industrial manufacture); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)
(polyoxyalkylene-; water-absorbing crosslinking materials containing hydrophilic polyethers for water-resistant coatings, adhesives, ink receptors, and moldings)

IT Ink-jet recording sheets
Plastic films
(water-absorbing crosslinking materials containing hydrophilic polyethers for water-resistant coatings, adhesives, ink receptors, and moldings)

IT Molded plastics, uses
RL: TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)
(water-absorbing crosslinking materials containing hydrophilic polyethers for water-resistant coatings, adhesives, ink receptors, and moldings)

IT Coating materials
(water-resistant, water-thinned; water-absorbing crosslinking materials containing hydrophilic polyethers for water-resistant coatings, adhesives, ink receptors, and moldings)

IT Adhesives
(water-thinned; water-absorbing crosslinking materials containing hydrophilic polyethers for water-resistant coatings, adhesives, ink receptors, and moldings)

IT 61384-85-8P Polyethylene glycol-pyromellitic dianhydride copolymer
RL: IMF (Industrial manufacture); RCT (Reactant); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); RACT (Reactant or reagent); USES (Uses)
(water-absorbing crosslinking materials containing hydrophilic polyethers for water-resistant coatings, adhesives, ink receptors, and moldings)

IT 510768-64-6P 510768-65-7P 510768-66-8P 510768-67-9P
510768-68-0P 511226-24-7P, Denacol EX 521-polyethylene glycol-pyromellitic dianhydride copolymer
RL: IMF (Industrial manufacture); TEM (Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)
(water-absorbing crosslinking materials containing hydrophilic polyethers for water-resistant coatings, adhesives, ink receptors, and moldings)

DERWENT-ACC-NO: 2003-881401

DERWENT-WEEK: 200411

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Crosslinkable material for coating agent and adhesive agent, contains crosslinkable hydrophilic polymer with functional group in side chain and polyether structure in principal chain

PATENT-ASSIGNEE: NIPPON SHOKUBAI CO LTD[JAPC]

PRIORITY-DATA: 2001JP-0205337 (July 5, 2001)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN IPC
<u>JP 2003113240 A</u>	April 18, 2003	N/A	017	C08G 065/329

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP2003113240A	N/A	2002JP0195095	July 3, 2002

INT-CL (IPC): C08G063/668, C08G065/329, C08J007/04, C08K005/00,
C08L067/00, C08L071/00, C09D005/00, C09D171/00, C09J171/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2003113240A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - A crosslinkable material contains a crosslinkable hydrophilic polymer with functional group in side chain and polyether structure in principal chain.

DETAILED DESCRIPTION - INDEPENDENT CLAIMS are included for the following:

- (1) a coating agent which contains essentially crosslinkable material;
- (2) a casting material which contains essentially crosslinkable material;
- (3) an adhesive agent which contains essentially crosslinkable material;
- (4) a water-based ink receptor which has a base material surface treated by the crosslinkable material; and
- (5) a molding which is obtained by crosslinking the crosslinkable material.

USE - For a coating agent, a casting material, an adhesive agent, a waterbased ink receptor and a molding (claimed). The molding is a film and a sheet. The crosslinkable material is also used for a binder and a lubricant.

ADVANTAGE - The crosslinkable material has excellent hydrophilicity, water absorptivity, water resistance, mechanical strength, aging stability and adhesion.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: CROSSLINK MATERIAL COATING AGENT ADHESIVE AGENT CONTAIN CROSSLINK HYDROPHILIC POLYMER FUNCTION GROUP SIDE CHAIN POLYETHER STRUCTURE PRINCIPAL CHAIN

DERWENT-CLASS: A23 A25 A81 A82 G02 G03

CPI-CODES: A11-C02C; A12-A05; A12-B01; G02-A05; G03-B01; G03-B02;

*** NOTICES ***

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the water-color-ink acceptor and molding object which are acquired from the cross-linking ingredient which can be used for various molding objects, such as a film and a sheet, a binder, adhesives, a coating agent, lubricant, etc. and the coating agent which contains the cross-linking ingredient as an indispensable component, a molding ingredient, adhesives, and its cross-linking ingredient.

[0002]

[Description of the Prior Art] The hydrophilic polymer is useful as molding objects, such as coating agents, such as a finishing agent for water-color-ink acceptors, a hydrophilic film, and a hydrophilic sheet, and an ingredient polymer of water-soluble adhesives, and is widely used from the former. For example, in order to make paper material or non-paper material into a water-color-ink acceptor, for example, the record medium for ink jet printers which used water color ink, as a finishing agent for ink acceptors, coating of the organic polymer of hydrophilic properties, such as a polyvinyl pyrrolidone (PVP), polyvinyl alcohol (PVA), polyethylene oxide, methyl cellulose (MC), hydroxypropylcellulose (HPC), and a carboxymethyl cellulose (CMC), is carried out to paper material or non-paper material, and it is used for it.

[0003] However, since these organic polymers are hydrophilic properties, even if it coats the front face of base materials, such as paper and OHP, with them independently and prints them, they cannot fully absorb ink moisture, but an ink dot bleeds, it fades, or they condense it, and have the problem that sufficient printing engine performance cannot be demonstrated. Moreover, since an ink absorbing layer will absorb the moisture in atmospheric air and adhesiveness will be increased, there is a fault of being very hard coming to deal with it under high humidity conditions. If it sees according to an individual, although the printing engine performance is comparatively high, image quality will deteriorate with time, or PVP, MC, HPC, and CMC will tend to curl at the time of the desiccation after coating. Moreover, although the water resisting property of PVA is comparatively high therefore, fixable [of ink] is bad and tends to curl like PVP. Although polyethylene oxide cannot curl easily, there is a problem of being inferior to image quality and a water resisting property.

[0004] On the other hand, in order to solve the above-mentioned various problems, the amount compound of macromolecules of the molecular weight 50,000-300,000 which using the hydrophilic polymer of the amount of macromolecules is proposed, for example, it becomes from polyoxy alkylene glycol, a multiple-valued carboxylic acid, or its anhydride (Patent Publication Heisei No. 503903 [eight to] official report), the amount polyether polyester of macromolecules (JP,11-349896,A) which is made to carry out the lengthening reaction of the polyethylene glycol with a multiple-valued acid anhydride, and is obtained are indicated as a hydrophilic polymer. However, there are almost no contents which it is a technique with emphasis on printing nature (image quality) in any case, and should mention it especially in respect of a water resisting property.

[0005] Moreover, the method of using polyether polyester as various molding objects including a film

and a sheet is proposed by JP,59-226018,A, JP,9-52950,A, and JP,10-7786,A as a conventional technique using a hydrophilic polymer as an ingredient polymer of molding objects, such as a hydrophilic film and a hydrophilic sheet. However, by the approach from the above-mentioned former, although the mechanical strength immediately after acquiring a molding object is high, when the acquired molding object is left in a humid location, there is a problem that a mechanical strength falls, by degradation of a polymer.

[0006] Furthermore, the conventional technique using a hydrophilic polymer as an ingredient polymer of water-soluble adhesives has been proposed according to the following backgrounds. Adhesives have the type which a solvent volatilizes and is hardened from ordinary temperature by operation, the type (type hardened using polymerization nature) which the water in air serves as an initiator and is hardened, an emulsion type, a hot melt type, etc. For example, as the so-called hot melt type hot melt adhesive, the thing of water-insoluble nature, such as an ethylene-vinylacetate copolymer and Pori (epsilon caprolactam), and a water-soluble thing like polyvinyl alcohol have been used. However, in order that jointing might not carry out beating of the book or heat-sealing paper which were pasted up with the hot melt adhesive of water-insoluble nature, such as an ethylene-vinylacetate copolymer and Pori (epsilon caprolactam), in the case of beating of recovery used paper, recycle on parenchyma was impossible for them. However, also about what has been discarded from the rise of the interest about an environmental problem in recent years, without being recycled conventionally [these], the requests of recycle mount and development of the hot melt adhesive acting as the failure of recycle is desired.

[0007] Although to use water-soluble hot melt adhesive like polyvinyl alcohol as a means to solve these problems has been tried, (1) melting point is very high to polyvinyl alcohol hot melt adhesive, and a heating value great to adhesion is required for it.

(2) Since it is high-melting and quantity melt viscosity, fixing to a base material is bad.

(3) At the time of hot melt, cause a reaction, and construct for it a bridge and insolubilize it.

There was a said problem. Furthermore, in addition to the aforementioned problem, when polyvinyl alcohol hot melt adhesive was used for fields of cloth, such as eye tacking, in order to make it paste up at an elevated temperature, the problem of causing discoloration also had a base material (ground).

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Then, the technical problem which is going to solve this invention is to offer the cross-linking ingredient which can become a hydrophilic property or not only absorptivity but the thing which demonstrated the high engine performance and was excellent also in balance mutual [these] also in a water resisting property, a mechanical strength, stability with the passage of time, an adhesive property, etc. and the coating agent which contains the cross-linking ingredient as an indispensable component, a molding ingredient, adhesives and the water-color-ink acceptor acquired from the cross-linking ingredient, and a molding object.

[0009]

[Means for Solving the Problem] this invention person inquired wholeheartedly in order to solve the above-mentioned technical problem. Consequently, I thought whether the ingredient which uses the cross-linking for a principal chain, including the hydrophilic polymer which has a polyether frame indispensable and for which a bridge can be constructed should have been offered. When the ingredient which contains in a principal chain the hydrophilic polymer which has a polyether frame is conventionally used as for example, a finishing agent for water-color-ink acceptors etc., the improvement in balance with improvement in the water resisting property itself, a hydrophilic property, absorptivity, and a water resisting property etc. is because it was going to attain only by improving the property of the hydrophilic polymer itself etc. That is, the amelioration of a polymer own [above-mentioned] does not tend to attain all of the engine performance or balance of the above-mentioned request. the polymer itself -- setting -- the above of a hydrophilic property etc., after securing the well-known engine performance I thought that securing a water resisting property, a mechanical strength, stability with the passage of time, an adhesive property, and the balance that was excellent in each engine performance when a bridge is made to construct finally furthermore using the cross-linking of this polymer would lead to direct technical-problem solution.

[0010] As a result of repeating various experiments and examination based on this knowledge, we decided to use the hydrophilic polymer which contains in a principal chain as a polymer the polyether frame which is excellent in a hydrophilic property etc., and has a functional group in a side chain. And when it was the ingredient of cross-linking which uses the cross-linking of this polymer, including this hydrophilic polymer, it checks that the above-mentioned technical problem is solvable at once, and came to complete this invention. That is, the cross-linking ingredient concerning this invention is characterized by what the cross-linking of said hydrophilic polymer is used for a side chain for including the hydrophilic polymer which has a functional group while it has a polyether frame in a principal chain.

[0011] The coating agent concerning this invention is characterized by what the cross-linking ingredient of this invention is included for as an indispensable component. The molding ingredient concerning this invention is characterized by what the cross-linking ingredient of this invention is included for as an indispensable component. The adhesives concerning this invention are characterized by what the cross-linking ingredient of this invention is included for as an indispensable component. The water-color-ink acceptor concerning this invention is characterized by the thing it comes to do surface treatment of the base material with the cross-linking ingredient of this invention.

[0012] The molding object concerning this invention is characterized by what the cross-linking ingredient of this invention is constructed a bridge and obtained for.

[0013]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the detail about the water-color-ink acceptor and molding object which are acquired from the cross-linking ingredient concerning this invention and the coating agent which contains the cross-linking ingredient as an indispensable component, a molding ingredient, adhesives, and its cross-linking ingredient is explained concretely.

[Cross-linking ingredient] The cross-linking ingredient concerning this invention uses the cross-linking of said hydrophilic polymer for a side chain including the hydrophilic polymer which has a functional group while having a polyether frame in a principal chain. Here, when the cross-linking ingredient concerning this invention consists only of the above-mentioned hydrophilic polymer and other components are included, it supposes that you may be ***** et al., and especially limitation is not carried out.

[0014] As for the polyether frame in this invention, -R-O-association shows two or more continuous structures which include one or more units repeatedly. R will not be limited especially if it is the organic residue of carbon numbers 2-20. For example, an aliphatic hydrocarbon radical, an aromatic hydrocarbon radical, etc. are mentioned. Moreover, substituents other than the hydrocarbon group of aliphatic series and aromatic series may be contained in said organic residue R. For example, a hydroxyl group, a carboxyl group, the amino group, a halogen radical, a sulfone radical, an oxazoline radical, an isocyanate radical, etc. are mentioned. The above-mentioned organic residue R may use two or more sorts. The above-mentioned organic residue R is an aliphatic hydrocarbon radical of carbon numbers 2-6 preferably.

[0015] If the functional group of the side chain of the hydrophilic polymer in this invention is an acid radical, there will be especially no limitation. For example, a carboxyl group, a sulfone radical, a phenolic hydroxyl group, etc. are mentioned, and a more desirable functional group is a carboxyl group. If the hydrophilic polymer in this invention has water and compatibility, it will not have especially limitation. The polymer which dissolves in water more than the 0.1 mass section not only to the water-soluble polymer which dissolves completely but to the water 100 mass section is also included. Moreover, the absorptivity polymer which absorbs water is also included. Although the graft polymer which comes to carry out the graft polymerization of the acrylic acid (meta) to polyether polyester and polyalkylene oxide is mentioned as an example of a hydrophilic polymer, it is polyether polyester preferably.

[0016] Especially as the above-mentioned hydrophilic polymer, although not necessarily limited Polyalkylene oxide For example, a multiple-valued acid anhydride, a multiple-valued isocyanate compound, Although the polymer which is made to carry out chain extension and is obtained with a

multiple-valued epoxy compound etc. is desirable, when the above-mentioned multiple-valued isocyanate compound, a multiple-valued epoxy compound, etc. are used Since it is [three-dimension-] easy toize the hydrophilic polymer obtained simply, and the viscosity at the time of manufacture may rise or the problem of the solubility to a solvent etc. being restricted on the occasion of a coating activity may arise, it is more desirable to use the multiple-valued acid anhydride with which a hydrophilic linear polymer is easy to be obtained. In this case, it can have a polyether frame in a principal chain by the above-mentioned polyalkylene oxide, and can have a functional group in the side chain of the above-mentioned hydrophilic polymer with the above-mentioned multiple-valued acid anhydride etc.

[0017] As the above-mentioned polyalkylene oxide, although especially limitation is not carried out, it can mention preferably what is obtained from the aliphatic series cyclic ether of carbon numbers 2-6 of a polyethylene glycol, a polypropylene glycol, a polytetramethylene glycol, polyepichlorohydrins, these copolymerization objects, etc., or the aliphatic series glycol of carbon numbers 2-6. A polyethylene glycol is more desirable especially. Even if it uses one sort of above-mentioned polyalkylene oxide, it may carry out mixed concomitant use of the two or more sorts if needed. The molecular weight of the hydrophilic polymer obtained as said polyalkylene oxide is at least one sort chosen from a polyethylene glycol, a polypropylene glycol, and a polytetramethylene glycol is large, and since it is obtained efficiently industrially, it is desirable.

[0018] Usually it is desirable that it is 200-30,000, they are 300-30,000 more preferably, and are 700-25,000 further more preferably, and the number average molecular weight of said polyalkylene oxide is 1,000-20,000 most preferably, although especially limitation is not carried out. When the molecular weight of polyalkylene oxide is smaller than the above-mentioned range, in order to use an expensive chain elongation agent for carrying out chain extension to the hydrophilic polymer which has sufficient mechanical strength so much and to carry out a long duration reaction, productive efficiency worsens very much. Moreover, since a polyester component increases and a hydrophilic property falls, there is a possibility that the effectiveness as the coating agent concerning this invention, a molding ingredient, and adhesives may fall. On the other hand, since the melt viscosity of polyalkylene oxide will become high if the molecular weight of polyalkylene oxide is larger than the above-mentioned range, a problem arises in handling -- preparation becomes difficult. Moreover, in the case of polyalkylene oxide and the hydrophilic polymer obtained by the chain lengthening reaction of for example, a multiple-valued acid anhydride and **, it is not desirable in order for the content rate of polyester, polycarboxylic acid, and/or a polycarboxylic acid salt to become small and for a water resisting property to fall.

[0019] Although there will be especially no limitation if the above-mentioned multiple-valued acid anhydride has two or more acid-anhydride radicals in intramolecular, as an example of a multiple-valued acid anhydride Butane - 1, 2, 3, 4-tetracarboxylic acid diacid anhydride, 2 pyromellitic dianhydride, A biphenyl tetracarboxylic acid diacid anhydride, p-terphenyl - 3, 4, 3', a 4'-tetracarboxylic acid diacid anhydride, 3, 3', 4, a 4'-benzophenone tetracarboxylic acid diacid anhydride, 1, 2, 3, 4-cyclopentane tetracarboxylic acid diacid anhydride, naphthalene - 1, 4, 5, 8-tetracarboxylic acid diacid anhydride, 3, 4, 9, 10-perylene tetracarboxylic acid diacid anhydride, 2, 3 and 4, 5-tetrahydrofuran tetracarboxylic acid diacid anhydride, 3, 3', 4, 4'-diphenylsulfone tetracarboxylic dianhydride, Divalent acid anhydrides, such as the bicyclo [2.2.2] oct-7-en -2, 3 and 5, and 6-tetracarboxylic acid diacid anhydride; A maleic-anhydride-styrene copolymer, A maleic-anhydride-vinyl acetate copolymer, a maleic-anhydride-vinyl chloride copolymer, a maleic-anhydride-butadiene copolymer, a maleic-anhydride-methyl-vinyl-ether copolymer, a maleic-anhydride-ethylene copolymer, etc. are mentioned. What mixed two or more sorts one sort or if needed is sufficient as these multiple-valued acid anhydrides. Also in these, a multiple-valued acid anhydride is 2 pyromellitic dianhydride and butane. - In their being 1, 2, 3, 4-tetracarboxylic acid diacid anhydride, 3, 3', and at least one sort chosen from 4 and a 4'-benzophenone tetracarboxylic acid diacid anhydride, since reactivity and manufacture effectiveness are high, it is still more desirable.

[0020] Although especially the amount of the above-mentioned multiple-valued acid anhydride used is not limited, it is 0.5-1.5 mols most preferably 0.3-2.0 mols still more preferably 0.2-3.0 mols more preferably [0.1-4.0 mols are desirable to one mol of said polyalkylene oxide and]. Since many unreacted polyalkylene oxide in a generation polymer is contained when the amount used to the

polyalkylene oxide of a multiple-valued acid anhydride is smaller than the above-mentioned range, the mechanical strength of the generated hydrophilic polymer falls. Moreover, if larger than the above-mentioned range, since the polyalkylene oxide blocked with the multiple-valued acid anhydride will generate mostly in the system of reaction, the hydroxyl group which is a growth factor in a reaction will disappear from the system of reaction, and a reaction will stop. Many polyalkylene oxide with the molecular weight small as the result blocked with the multiple-valued acid anhydride in both ends will exist in a product, and a mechanical strength falls.

[0021] When obtaining a hydrophilic polymer using the above-mentioned polyalkylene oxide and a multiple-valued acid anhydride, the manufacture approach Although not limited especially, polyalkylene oxide and a multiple-valued acid anhydride It is desirable to make it react under existence of at least one sort of neutralizers chosen from the group which consists of metallic compounds, a metal simple substance, ammonia, and amines. More preferably It is making the above-mentioned neutralizer exist and making it react before the reaction of polyalkylene oxide and a multiple-valued acid anhydride, and/or during a reaction. As an example of the metal atom which constitutes the metallic compounds and the metal simple substance which are used as said neutralizer A lithium, sodium, a potassium, a rubidium, caesium, a francium, Beryllium, magnesium, calcium, strontium, barium, Radium, titanium, a zirconium, a hafnium, vanadium, niobium, Chromium, molybdenum, a tungsten, manganese, iron, a ruthenium, an osmium, Cobalt, a rhodium, iridium, nickel, copper, silver, zinc, cadmium, Mercury, aluminum, a gallium, an indium, a thallium, silicon, germanium, Tin, lead, antimony, a bismuth, a scandium, etc. are mentioned and one sort or two sorts or more may be used out of these. A lithium, sodium, a potassium, a rubidium, caesium, magnesium, Calcium, strontium, barium, chromium, manganese, iron, cobalt, Since it is comparatively it easy to deal with it to be one sort chosen from nickel, copper, zinc, aluminum, titanium, and a zirconium, or two sorts or more, it is easy to be introduced as carboxylate and it becomes a comparatively stable salt, it is desirable.

[0022] As metallic compounds used as said neutralizer, the oxide which consists of the above-mentioned metal atom, carboxylate, a metal alkoxide, a carbonate, a hydroxide, a hydride, a peroxide, a chloride, a sulfate, a nitrate, phosphate, a sulfite, carbide, etc. are mentioned. What used two or more sorts one sort or if needed is sufficient as these metallic compounds. Since compatibility [as opposed to / that metallic compounds are at least one sort chosen from oxide, a carbonate, a hydroxide, and carboxylate / a polyethylene glycol and polyether polyester] is good, a metal can be introduced easily, safety is high, and the handling at the time of manufacture is easy, and since it is cheap, it is especially, desirable.

[0023] As said neutralizer, the metal simple substance which is not metallic compounds can also be used as it is. As a desirable thing, a lithium, sodium, a potassium, etc. are especially mentioned as an example of a metal simple substance. However, to use such a metal simple substance, it reacts with air or moisture, and since the danger of causing a fire is high, it is necessary to expect perfectness at safety. As an example of the amines used as said neutralizer A trimethylamine, a TORIECHIERU amine, tripropylamine, a pyridine, A pyrrolidine, a pyrrole, dimethylamine, diethylamine, a dipropyl amine, A hexamethylenediamine, 1, 4-diazabicyclo [2.2.2] octane, Hydrazine, N, and N-dimethyl cyclohexylamine, ethylamine, An aniline, a toluidine, allylamine, a diaryl amine, a triaryl amine, Isopropylamine, diisopropylamine, 3, and 3'-iminobis (propylamine), 2-ethylhexylamine, 3-(2-ethylhexyloxy) propylamine, 3-ethoxypropylamine, diisobutylamine, 3-(diethylamino) propylamine, G 2-ethylhexylamine, 3-(dibutylamino) propylamine, Tetramethylethylenediamine, a tree n-octyl amine, a tert-butylamine, 2-butylamine, picoline, vinylpyridine, PIPEKORIN, a piperazine, a piperidine, pyrazine, ethanolamine, diethanolamine, triethanolamine, etc. can be mentioned. What used two or more sorts one sort or if needed is sufficient as these amines. Especially, it is it easy to receive that amines are at least one sort chosen from triethylamine, pyridine, tripropylamine, 1, and 4-diazabicyclo [2.2.2] octane and tetramethylethylenediamine, it is cheap, and since it is easy to introduce amines as carboxylate, it is desirable.

[0024] Although especially the amount of said neutralizer used is not limited, it is 0.1-4.0 mols most preferably 0.05-5.0 mols still more preferably 0.01-6.0 mols more preferably [0.001-10.0 mols are desirable to the one mol of the above-mentioned multiple-valued acid anhydrides, and]. Since it

becomes impossible for a neutralizer to be unable to distribute and to dissolve in homogeneity into a hydrophilic polymer when there are more additions than the above-mentioned range, the mechanical strength of a hydrophilic polymer falls. Moreover, if there are few neutralizers, reaction time will become long and manufacture effectiveness will fall. If there are few additions of a neutralizer than the above-mentioned range, the effectiveness of making the pH adjustment effectiveness and the mechanical strength which are the addition effectiveness of a neutralizer increasing will fall remarkably.

[0025] In the case of addition of a neutralizer, in order to improve distribution of a neutralizer, a solvent may be used, but since a non-solvent can skip the process which removes a solvent, it is efficient. When performing the reaction which obtains the above-mentioned hydrophilic polymer, although especially limitation is not carried out, 70-300 degrees C of 80-200 degrees C of reaction temperature are 90-180 degrees C most preferably still more preferably. If reaction temperature is lower than the above-mentioned range, since productive efficiency -- reaction time starts when also as for between, or an unreacted raw material remains -- may fall, it is not desirable. Moreover, if reaction temperature is higher than the above-mentioned range, since the polyether polyester generated during the reaction may cause heat deterioration, it is not desirable.

[0026] When performing the above-mentioned reaction, 0.003 or more MPas of 0.080 or more MPas of reaction pressure are usually 0.094 or more MPas most preferably still more preferably 0.030 or more. If reaction pressure is too low, the system of reaction will be in a reduced pressure condition, and the dehydration which is side reaction will be promoted between the hydroxyl groups in the hydrophilic polymer obtained etc. If side reaction is promoted, carboxyl ** of a hydrophilic polymer falls, cohesive force, such as functional groups, such as a carboxyl group which exists between the molecules of a hydrophilic polymer, will be lost, and a mechanical strength will fall remarkably. In the reaction which carries out chain extension of said polyalkylene oxide with a multiple-valued acid anhydride, it is desirable that it is 5,000 ppm or less about the content of the activity proton compound paying attention to the amount of the activity proton compound which exists in the system of reaction. In the reaction which carries out chain extension especially of the polyalkylene oxide with a multiple-valued acid anhydride, many typical activity proton compounds to the polyalkylene oxide which is water and is a raw material are contained.

[0027] Here, the above-mentioned system of reaction is the gas, the reactor, and/or raw material induction which remain in polyalkylene oxide, a multiple-valued acid anhydride, a neutralizer, and/or the system of reaction, and suppose that all the parts that may intervene and may touch indirectly a reaction raw material, inert gas like a resultant, direct or nitrogen, and argon helium, etc. are included. 1,000 ppm or less of 500 ppm or less of contents of the activity proton compound in the system of reaction (the type in the case of polyalkylene oxide is water) are 200 ppm or less most preferably still more preferably more preferably [adjusting to 5,000 ppm or less is desirable, and].

[0028] If the content of an activity proton compound (the type in the case of polyalkylene oxide is water) becomes larger than the above-mentioned range, since a reaction occurs, it will not become or a reaction with the polyalkylene oxide made into the purpose originally will not occur that it is hard to happen before reacting with polyalkylene oxide, since the labile over this activity proton compound is higher than polyalkylene oxide, a multiple-valued acid anhydride is not desirable. That is, since the chain lengthening reaction made into the purpose is not effectively performed unless this reaction cannot occur easily or occurs, it is not desirable. Similarly, it becomes the factor from which activity protons other than water also prevent the reaction of polyalkylene oxide and a multiple-valued acid anhydride. As an example of activity protons other than moisture, a methanol, ethanol, Alcoholic compounds, such as propanol, a phenol, and ethylene glycol, Amine compounds, such as ammonia, monomethylamine, and an aniline, sodium hydride, Hydroxides, such as hydrogenation compounds, such as calcium hydride, a sodium hydroxide, and a potassium hydroxide, A carboxylic-acid compound with carboxyl groups, such as an acetic acid, a formic acid, oxalic acid, and an acrylic acid, Below heteropolyacids, such as inorganic acids, such as a sulfuric acid, a nitric acid, a hydrochloric acid, and a phosphoric acid, a tungstophosphoric acid, molybdophosphoric acid, and trifluoro methansulfonic acid, and other 250 degrees C, under atmospheric pressure Or it is volatile under the vacuum of 1Pa-0.09MPa, and a

compound with an acid-anhydride radical and a substituent with reactivity is mentioned.

[0029] When a compound with activity protons other than the moisture mentioned above is contained in the system of reaction, 1,000 ppm or less 500 ppm or less are 200 ppm or less most preferably still more preferably more preferably [it is desirable that it is 5,000 ppm or less, and]. As mentioned above, in the case of polyalkylene oxide, the typical activity proton compound is water, and is the actual condition of invention with whether desirable it is used, choosing the polyalkylene oxide of a raw material with few amounts of the water contained how. For example, it is also the desirable operation gestalt of this reaction to carry out this chain lengthening reaction, removing moisture from the system of reaction. Especially the technique performed in order to lessen the amount of the activity proton compound in the system of reaction can be applied to this reaction, without restricting.

[0030] For example, even if there are many amounts of an activity proton compound (a type target is water), the amount of the activity proton compound in a system can be reduced with the device of making it react etc., devolatilizing, and this chain lengthening reaction can be made to start effectively preferably, although it is desirable to use it as mentioned above, choosing polyalkylene oxide with few amounts of an activity proton compound (a type target is water) as a raw material. In case said reaction is performed, when it reacts using the reactor for hyperviscosity, since it can manufacture efficiently still more easily, it is desirable. The horizontal-type 2 shaft kneading equipment which has arranged the stirring shaft which put the deformation aerofoil in a row side by side as an example of the reactor for hyperviscosity, The horizontal-type 2 shaft kneading equipment of the self-cleaning mold which has the paddle of the convex lens configuration which was made to deform a phase into two stirring shafts put in order and arranged and said stirring shaft, and was included in them, The horizontal-type 2 shaft kneading equipment which has arranged the stirring section of the shaft-less structure which put the grid-like aerofoil in a row side by side, and the tabular stirring aerofoil arranged inside, The vertical mold kneading equipment which has the deformation spiral aerofoil arranged concentrically on the outside of said tabular stirring aerofoil, The horizontal-type 2 shaft kneading equipment which has arranged the stirring shaft which put in a row the deformation aerofoil equipped with vertical mold kneading equipment [which has a reverse cone ribbon aerofoil], and vertical mold kneading equipment which has stirring aerofoil of shaft-less structure which put torsion grid-like aerofoil in a row 1 shaft or a 2 shaft extruder, one shaft for discharge, or a 2 shaft extruder side by side is mentioned.

[0031] A devolatilizer is put side by side to the above-mentioned reactor for hyperviscosity, at the reaction of polyalkylene oxide and a multiple-valued acid anhydride, it can be parallel, compounding a hydrophilic polymer, and can devolatilize, and a reaction can also be completed to the target level. Moreover, the fine particles for molding, an assistant binder, a plasticizer, etc. may be mixed after composition, compounding a hydrophilic polymer with the above-mentioned reactor for hyperviscosity. Moreover, a solvent may be used, in order to prevent viscosity's also rising and stirring becoming difficult with molecular weight if a reaction anaphase comes although it is hypoviscosity in the early stages of a reaction in case said reaction is performed. As an example of a reaction solvent, benzene, toluene, a xylene, ethylene carbonate, carbonic acid propyl, methyl acetate, ethyl acetate, propyl acetate, butyl acetate, a tetrahydrofuran, 1,4-dioxane, an anisole, an acetone, a methyl ethyl ketone, a diethyl ketone, methyl propyl ketone, dichloromethane, a dichloroethane, chloroform, a carbon tetrachloride, an acetonitrile, a pyridine, dimethylformamide, ethylenediamine, propylenediamine, etc. can be mentioned. What mixed two or more sorts if needed [one sort or if needed] for these reaction solvents may be used.

[0032] When the functional group which the hydrophilic polymer as used in the field of this invention has is a carboxylic acid, although not limited, as for especially the acid number, 0.8-160 are desirable, and they are 4.0-20 preferably [it is more desirable and] to 2.0-80, and a pan. When the acid number is smaller than the above-mentioned range, it is not desirable in order for color enhancement, a boundary line, absorptivity, a strike-through, and a water resisting property to fall. When larger than the above-mentioned range, since water solubility is fallen since the rate of hydrophobic groups, such as an aromatic series radical occupied in a hydrophilic polymer and an aliphatic series radical, increases, and the function as the coating agent in this invention, a molding ingredient, and adhesives falls, it is not

desirable. As for the number average molecular weight, about the hydrophilic polymer as used in the field of this invention, it is desirable that it is 5,000-500,000. Let number average molecular weight be the value measured by GPC (gel permeation chromatography). When it processes that number average molecular weight is less than 5,000 on a base material front face as for example, a finishing agent for water-color-ink acceptors using the cross-linking ingredient of this invention, the reinforcement of a paint film becomes inadequate, when it prints by the printer for ink jets, that it is easy to attach the marks of the guide roller of a printer, it becomes or, specifically, there is a possibility that it may be easy to attach a blemish and it may become. Moreover, it curls [the dissolution workability to a solvent may fall or / at the time of the desiccation after coating / a base material], for example and is not desirable if number average molecular weight becomes larger than 500,000.

[0033] Although especially the content of the above-mentioned hydrophilic polymer in the cross-linking ingredient concerning this invention is not necessarily limited, it is desirable that it is one to 100 mass %, and it is 50 to 100 mass % preferably by ten to 100 mass %, and the pan. When the above-mentioned content is under 1 mass %, crosslinking density is inadequate and the target water resisting property cannot be obtained. In this invention, "the cross-linking ingredient using the cross-linking of a hydrophilic polymer" means that the cross-linking ingredient concerning this invention is a cross-linking ingredient which has the hydrophilic polymer over which a bridge may be constructed into this cross-linking ingredient. For example, it says that the hydrophilic polymer itself contained in this cross-linking ingredient is that over which a bridge may be constructed by the exposure of ionizing radiation, such as ultraviolet rays, etc. only by this polymer. Moreover, it is desirable that the hydrophilic polymer contained in this cross-linking ingredient is also that over which a bridge may be constructed by the cross linking agent etc. so that it may mention later.

[0034] With the case where a bridge is constructed over the hydrophilic polymer which ionizing radiation, such as ultraviolet rays, is irradiated by the cross-linking ingredient of this invention, and is contained in it at this cross-linking ingredient Since it is comparatively easy to **** the hydrogen on the carbon contiguous to a hetero atom by the exposure of ultraviolet rays etc. as a radical in hetero association in this hydrophilic polymer, It is thought that it is because some radicals occur, the radicals on the polymer chain made in this way join together and the structure of cross linkage is formed on a chain. This bridge formation is bridge formation of polymers, and since radical concentration is also low, the low loose structure of cross linkage of crosslinking density is formed. Therefore, the cross-linking ingredient after an exposure becomes that a water resisting property, a mechanical strength, stability with the passage of time, and whose adhesive property improved with sufficient balance, with a hydrophilic property or absorptivity maintained. Conversely, if irradiation time is too long, since the cross linking agent is not added how much, crosslinking density will go up too much, and the fall of a hydrophilic property or absorptivity will be caused. Therefore, irradiation time also needs to be less than fixed time amount.

[0035] Although especially the photoinitiator, the photosensitizer, photoinitiator cross linking reagent, or unsaturated bond content compound usually needed for hardening of radiation-curing mold resin etc. is unnecessary to make the hydrophilic polymer contained in the cross-linking ingredient of this invention construct a bridge as above-mentioned, it is the purpose of improvement in the range in which the various engine performance of the cross-linking ingredient after an exposure is not reduced, and bridge formation effectiveness, and these additives and a compound may be used together. Although there is especially no limit as said ionizing radiation, others, for example, alpha rays, beta rays, a gamma ray, an X-ray, an electron ray, etc. are mentioned. [ultraviolet rays / which were mentioned above] However, since alpha rays, beta rays, a gamma ray, or an X-ray has the problem of the danger to the body, its ultraviolet rays through which the use has spread also easily [handling] and industrially are effective, and are desirable.

[0036] If it is ultraviolet rays, for example although the irradiation time is based also on the class of ionizing radiation when making a hydrophilic polymer construct a bridge by the above-mentioned ionizing radiation, when a high pressure mercury vapor lamp is used, less than 10 seconds is desirable and is less than 1 second more preferably. Since crosslinking density becomes it high that it is 10

seconds or more too much, a hydrophilic property and absorptivity may fall and productive efficiency also falls, it is not economically desirable. As the light source to be used, a low pressure mercury lamp, a medium-voltage mercury-vapor lamp, a high pressure mercury vapor lamp, a xenon lamp, a tungsten lamp, etc. are used, for example. The cross-linking ingredient concerning this invention may contain the cross linking agent further. Since the above-mentioned hydrophilic polymer can be made to be able to construct a bridge also in this case and a bridge can be made to construct moreover more easily, it is desirable, and the cross-linking ingredient of this invention can be said "To use the cross-linking of a hydrophilic polymer."

[0037] As the above-mentioned cross linking agent, although especially limitation is not carried out, it can use a common multifunctional compound. If it is the metal and/or metallic compounds more than divalent [in which said acid radical and salt formation are possible] when the thing which has two or more functional groups in which a reaction is possible as the above-mentioned polyfunctional compound, or the functional group (functional group which the above-mentioned hydrophilic polymer has as a side chain) as used in the field of this invention is an acid radical (for example, carboxyl group) originating in for example, the above-mentioned multiple-valued acid anhydride etc., there will be especially no limitation. In addition, the number of the above-mentioned polyfunctional compounds may be one, and they may be two or more sorts.

[0038] As an example of said acid radical and the functional group in which crosslinking reaction is possible, for example, an epoxy group, an aziridine radical, an oxazoline radical, the amino group, an isocyanate radical, a benzoguanamine radical, a melamine radical, etc. are mentioned, and an oxazoline radical, an isocyanate radical, and an epoxy group are good preferably. Moreover, the class of two or more functional groups may be the same, and you may be two or more sorts, for example, the compound which has one oxazoline radical and one epoxy group can also be used as said multifunctional compound. As a compound which has said acid radical and two or more functional groups in which crosslinking reaction is possible, when the acid radical which said acid radical content polymer has is a carboxyl group, epoxy compounds, melamine compounds, benzoguanamine compounds, isocyanate compounds, oxazoline compounds, amine compounds, aziridine compounds, a silane coupling agent, etc. are mentioned, and these may be used only by one sort or, specifically, may use two or more sorts together. Especially in this invention, oxazoline compounds are desirable also in these.

[0039] Although especially limitation is not carried out, as the above-mentioned epoxy compounds specifically For example, sorbitol polyglycidyl ether, sorbitan poly glycidyl ether, Polyglycerol polyglycidyl ether, pentaerythritol polyglycidyl ether, Diglycerol polyglycidyl ether, triglycidyl tris (2-hydroxyethyl) isocyanurate, Glycerol polyglycidyl ether, trimethylolpropane polyglycidyl ether, Resorcinol diglycidyl ether, neopentyl glycol diglycidyl ether, 1, 6-hexanediol diglycidyl ether, ethylene glycol diglycidyl ether, Polyethylene glycol diglycidyl ether, propylene glycol diglycidyl ether, polypropylene glycol diglycidyl ether, polytetramethylene glycol diglycidyl ether, etc. are mentioned preferably. One sort of these may be used or may be used together two or more sorts.

[0040] As the above-mentioned melamine compounds or benzoguanamine compounds, although especially limitation is not carried out, a hexamethoxy methylol melamine, its denaturation object, etc. are mentioned preferably, and, specifically, there are the Cymel series (C-number) and my coat series (M-number) by Mitsui Cyanamid, Inc. which are enumerated below in detail. As a perfect alkyl mold, C-300, C-301, C-303, C-350, C-232, C-235, C-236, C-238, C-266, C-267, C-285, C-1123, C-1123-10, C-1170, M-506, etc. are mentioned among the above-mentioned series. As a methylol type, C-370, C-771, C-272, C-1172, M-102, etc. are mentioned. As an imino group mold, C-325, C-327, C-703, C-712, C-254, C-253, C-212, C-1128, M-101, M-106, M-130, M-132, M-508, M-105, etc. are mentioned. As the methylol / an imino group mold, C-701, C-202, C-207, etc. are mentioned. One sort of these may be used or may be used together two or more sorts.

[0041] Although especially limitation is not carried out, as the above-mentioned isocyanate compounds specifically For example, 1,6-hexamethylene diisocyanate, diphenylmethane diisocyanate, Tolylene diisocyanate, 2 and 2, 4-trimethyl hexamethylene di-isocyanate, p-phenylene diisocyanate, 4, and 4'-dicyclohexylmethane diisocyanate, 3, 3'-dimethylphenyl -4, 4'-diisocyanate, dianisidine diisocyanate, m-

xylenediisocyanate, tetramethyl xylenediisocyanate, isophorone diisocyanate, 1,5-naphthalene diisocyanate, trans-1, 4-cyclohexyl diisocyanate, lysine diisocyanate, etc. are mentioned preferably. One sort of these may be used or may be used together two or more sorts.

[0042] As the above-mentioned oxazoline compounds, although especially limitation is not carried out, specifically, the polymer (for example, the NIPPON SHOKUBAI Co., Ltd. make, trade name:EPO cross WS-500) which has bis-oxazoline, a multiple-valued oxazoline compound (for example, the NIPPON SHOKUBAI Co., Ltd. make, trade name:EPO cross WS-700), and an oxazoline ring in a side chain is mentioned preferably. One sort of these may be used or may be used together two or more sorts. As the above-mentioned amine compounds, especially limitation is specifically [although not carried out] triethylenetetramine, ethylene diammine, 1, and 4-diazabicyclo. -(2, 2, 2)- An octane etc. is mentioned preferably. One sort of these may be used or may be used together two or more sorts.

[0043] As the above-mentioned aziridine compounds, especially limitation is specifically [although not carried out] tris. - It is 2, 4, and 6. -(1-aziridinyl)- 1,3,5-triazine, tris [1-(2-methyl)-aziridinyl] phosphoretted hydrogen oxide, hexa [1-(2-methyl)-aziridinyl] TORIFOSUFATO rear gin, etc. are mentioned preferably. One sort of these may be used or may be used together two or more sorts. As a metal atom which constitutes the metal and/or metallic compounds more than divalent [in which said acid radical and salt formation are possible] Although not limited especially, specifically Beryllium, magnesium, calcium, Strontium, barium, radium, a scandium, an yttrium, Titanium, a zirconium, vanadium, niobium, a tantalum, chromium, molybdenum, A tungsten, manganese, a technetium, a rhenium, iron, a ruthenium, An osmium, copper, a rhodium, iridium, nickel, palladium, zinc, Cadmium, mercury, aluminum, silicon, a gallium, germanium, tin, lead, a thallium, a bismuth, antimony, a polonium, TERIUMU, a selenium, lanthanoidses, and actinoid one are mentioned. Preferably, since it is easy to carry out salt formation of beryllium, magnesium, calcium, strontium, zinc, aluminum, iron, and the copper with an acid radical (for example, carboxyl group), it is desirable.

[0044] If an acid radical (for example, carboxyl group) and a reaction are possible for the metal and/or metallic compounds more than divalent [in which said acid radical and salt formation are possible], especially the gestalt of the compound will not be limited. For example, a metal simple substance, oxide, carboxylate, a hydroxide, a sulfide, phosphate, phosphite, a nitrate, a nitrite, a hydrochloride, a sulfate, a sulfite, a sulfonate, a carbonate, carbide, etc. are mentioned. As a multifunctional compound as a cross linking agent which can be used in this invention, it is the point that the effectiveness of this invention can more fully be demonstrated, and is a multiple-valued oxazoline compound more preferably also in oxazoline compounds.

[0045] When making it the above-mentioned multifunctional compound as a cross linking agent included in the cross-linking ingredient of this invention, although especially the content is not necessarily limited, it is desirable that it is 0.1 to 100 mass % to the content of the above-mentioned hydrophilic polymer, and it is three to 20 mass % preferably by one to 50 mass %, and the pan. When water resisting property with the above-mentioned content sufficient [the case of under 0.1 mass %], a mechanical strength, stability with the passage of time, and an adhesive property may not be acquired and it exceeds 100 mass %, crosslinking density becomes high too much and a hydrophilic property and absorptivity will fall. As mentioned above, as a cross linking agent is included in the cross-linking ingredient of this invention, when bridge formation of a hydrophilic polymer is enabled, as an art which performs crosslinking reaction, the general bridge formation approaches, such as heat-treatment and ordinary temperature desiccation, etc. can be mentioned. Moreover, processing by the exposure of the above-mentioned ionizing radiation may also be used together.

[0046] Although especially limitation is not carried out as the condition when performing the above-mentioned heat-treatment, whenever, whenever [stoving temperature] is desirable and 50-200 degrees C is 80-150 degrees C more preferably. Spending long duration in drying becoming inadequate, for example and carrying out sufficient bridge formation, if whenever [above-mentioned stoving temperature] is too low, and if too high, the hydrophilic polymer itself may decompose. Moreover, the heating processing time has 0.1 - 30 desirable minutes, and it is 1 - 10 minutes more preferably. If the above-mentioned heating processing time is too short, depending on whenever [stoving temperature],

drying will become inadequate, for example, there is a possibility that sufficient bridge formation cannot be performed, and if too long, the hydrophilic polymer itself may decompose.

[0047] Although especially limitation is not necessarily carried out and it is based also on the class of cross linking agent as the condition when performing the above-mentioned ordinary temperature desiccation processing, it is desirable to leave it for 24 hours or more. Into the cross-linking ingredient concerning this invention, it is also possible to add karyomitome, a pigment, a dispersant, a thickener, pH regulator, lubricant, a flow modifier, a surfactant, a defoaming agent, foam suppressor, a remover, a penetrating agent, a fluorescent brightener, an ultraviolet ray absorbent, an antioxidant, etc. if needed. Especially, it is desirable that karyomitome is included further. Although it will not necessarily be especially limited if it is the particle which has the effectiveness which prevents crystallization of a hydrophilic polymer as the above-mentioned karyomitome, for example, an organic substance particle or an inorganic substance particle is sufficient, non-subtlety particles, such as a silica, an alumina, a titania, and a zirconia, are desirable from a waterproof field, and especially a silica and an alumina are desirable. These may be used independently and may be used together two or more kinds. As a silica particle, a synthetic silica is sufficient, and the silica produced naturally is sufficient. What crushed physically the colloidal silica of a colloid water solution, the anhydrous silica ultrafine particle compounded by the gaseous phase, and the particle with comparatively big particle diameter to the particle size of arbitration with the special mill as a synthetic silica is usable. It is possible to receive as a colloid silica by trade names, such as the Snow tex of Nissan Chemistry, Ludox of Du Pont, Syton of Monsanto, and Nalcoag of Nalco. Moreover, as an alumina particle, it is possible to receive by the trade name of the alumina sol #520 grade of Nissan Chemistry.

[0048] In order 500nm or less is desirable to the water-color-ink acceptance layer obtained from the cross-linking ingredient concerning this invention, for example although it will not be limited especially if the particle diameter of the above-mentioned karyomitome, i.e., the above-mentioned particle, is 1000nm or less preferably and it is the magnitude which can prevent spherulite-ization of a hydrophilic polymer, a molding object, a glue line, etc. when transparency is required, and to raise absorptivity further to them, 100nm or less is desirable and is 50nm or less most preferably. Moreover, although especially particle shape is not limited, the thing near a globular form is desirable. When making it the above-mentioned karyomitome included in the cross-linking ingredient of this invention, although especially the content is not necessarily limited, it is desirable that it is one to 200 mass % to the content of the above-mentioned hydrophilic polymer, and it is 50 to 100 mass % preferably by ten to 100 mass %, and the pan. When, as for the case of under 1 mass %, the above-mentioned content acquires for example, a water-color-ink acceptor, there is no effectiveness in the improvement in image quality, and when exceeding 200 mass %, for example, when coating is carried out, paint film reinforcement will fall.

[0049] Especially as the above-mentioned pigment, although not necessarily limited, a smectite, an aluminum silicate, a magnesium silicate, basic magnesium carbonate, a kaolin, talc, clay, a hydrotalcite, a calcium carbonate, a zinc oxide, a calcium sulfate, a barium sulfate, zinc hydroxide, zinc sulfide, zinc carbonate, the diatom earth, a zeolite, etc. can be mentioned, for example. When making it the above-mentioned pigment included in the cross-linking ingredient of this invention, although especially the content is not necessarily limited, it is desirable that it is 0.1 to 50 mass % to the content of the above-mentioned hydrophilic polymer, and it is three to 20 mass % preferably by one to 30 mass %, and the pan. When there is a possibility that ink may carry out flesh-side projection at the time of printing when, as for the case of under 0.1 mass %, the above-mentioned content acquires for example, a water-color-ink acceptor and it exceeds 50 mass %, there is a possibility that ink concentration may look thin.

[0050] The cross-linking ingredient of this invention may contain the metal alkoxide in order to raise further the water resisting property after use and processing. As the above-mentioned metal alkoxide, although especially limitation is not carried out, for example, an organosilane, an aluminum alkoxide, a titanium alkoxide, zirconium alkoxide, silanol denaturation polyvinyl alcohol, etc. are mentioned, and its silanol denaturation polyvinyl alcohol etc. is desirable especially. The amount used and concentration of the above-mentioned metal alkoxide can be used within limits by which the solubility to the solvent of a

metal alkoxide is held, respectively. As an organosilane, aluminum TORIISO propoxide etc. is used as an aluminum alkoxide, and a tetramethoxy silane, a tetra-ethoxy silane, etc. are preferably used for titanium tetraisopropoxide etc. as a titanium alkoxide. Moreover, the functional polyvinyl alcohol by Kuraray Co., Ltd., R series, etc. are easy to come to hand as silanol denaturation polyvinyl alcohol, and it is usable. Moreover, the cross-linking ingredient of this invention is the case where the above-mentioned inorganic particle is included. For example, after carrying out coating of the cross-linking ingredient to a front face although it becomes a base material when using it as a finishing agent for water-color-ink acceptors, A metal alkoxide is made to react with a non-subtlety particle by heat-treating, and the same effectiveness is acquired, even if what (it processes by metal ARUKOSHIKISHIDO) a waterproof high coat is formed also for is possible and it uses before coating the particle beforehand processed by the metal alkoxide.

[0051] When making it the above-mentioned metal alkoxide included in the cross-linking ingredient of this invention, although especially the content is not necessarily limited, it is desirable that it is one to 50 mass % to the content of the above-mentioned hydrophilic polymer, and it is five to 20 mass % more preferably. When there is a possibility that water resisting property with the above-mentioned content sufficient when the case of under 1 mass % acquires for example, a water-color-ink acceptor may not be obtained and it exceeds 50 mass %, there is a possibility that a hydrophilic property and absorptivity, for example, ink absorptivity, may fall. If a bridge is constructed in the cross-linking ingredient concerning this invention, the mechanical strength of various molding objects including a film and a sheet will improve. When a cross linking agent uses the oxazoline compounds of many organic functions especially, the effectiveness of the improvement in a mechanical strength is large.

[0052] Moreover, if a bridge is constructed in the cross-linking ingredient concerning this invention, the stability of the polymer obtained according to bridge formation with the passage of time will improve. That is, new association by bridge formation of various approaches occurs. Therefore, there is effectiveness which prevents carrying out a physical-properties fall by polymer degradation accompanying hydrolysis of polyether polyester. Effectiveness is large when a bridge is especially constructed using bridge formation by UV irradiation, and the oxazoline compounds of many organic functions.

[Application] About the cross-linking ingredient concerning this invention, as the application, although especially limitation is not carried out, it can mention preferably the molding ingredient for casting a coating agent, films, sheets, etc., such as a finishing agent for water-color-ink acceptors, a binder, adhesives, lubricant, etc., for example.

[0053] Especially, since using as coating agents, such as a finishing agent for water-color-ink acceptors, a molding ingredient, and adhesives can fully demonstrate the property which was excellent in the cross-linking ingredient of this invention, it is desirable.

(Coating agent) The coating agent concerning this invention is characterized by what the cross-linking ingredient of this invention is included for as an indispensable component. The content rate of the cross-linking ingredient of this invention in the coating agent concerning this invention is more than 10.0 mass % still more preferably more than 1.0 mass % more preferably more than 0.01 mass %.

[0054] There is no how to use the coating agent concerning this invention, for example, it can coat various base materials, such as paper, wood, a film, plastics, glass, earthenware, and a metal, especially with a limit. The coating agent concerning this invention may also contain a coating. Moreover, coating of the coating agent concerning this invention may be carried out, or the laminating of the film may be carried out. Moreover, since it has water solubility, after applying to the front face of the sheet which a precision part and a crack tend to attach etc. and completing the assembly of components etc., flushing the coating agent concerning this invention with which the front face was coated etc. can be used for the cross-linking ingredient used as the principal component of the coating agent concerning this invention as a protective coat temporarily.

[0055] The coating agent concerning this invention may be diluted with water, an organic solvent, etc., and may carry out welding of the film (the shape of a film) of the resin which it could be made to dry, and water and an organic solvent could be volatilized, and carried out heating melting to various base

materials using thermoplasticity after applying to various base materials. Moreover, the coating agent concerning this invention can form a water-color-ink television layer by coating on the surface of paper. (Finishing agent for water-color-ink acceptors) Although the cross-linking ingredient concerning this invention can be used for a coating agent as mentioned above, the finishing agent for water-color-ink acceptors is especially mentioned as a desirable thing as a coating agent.

[0056] Although it is not necessarily limited especially when using the cross-linking ingredient concerning this invention as a finishing agent for water-color-ink acceptors, it is desirable to dilute this cross-linking ingredient with a solvent, and to consider as coating liquid. organic solvents, such as alcohol, also have the usable dispersibility of particles, such as the above-mentioned karyomitome, in the range which does not change remarkably, and independent especially as the above-mentioned solvent, although are not necessarily limited, and an environment and the field of safety to water is desirable -- or it can be mixed and used. [in order to use as for example, a finishing agent for water-color-ink acceptors, when diluting the cross-linking ingredient of this invention with a solvent as mentioned above and using it as coating liquid] Although it will not be limited especially if the dilution condition has the viscosity which can carry out coating of the coating liquid to a base material, it is desirable to dilute this cross-linking ingredient so that the concentration of a hydrophilic polymer may become 0.1 - 50 mass %, and it is ten to 20 mass % preferably by five to 30 mass %, and the pan. Since the amount of coating must be increased in order for the concentration of the above-mentioned hydrophilic polymer to obtain the thickness of sufficient coating layer in the case of under 0.1 mass %, and much time amount and energy are needed for desiccation, it is not economical. Moreover, when exceeding 50 mass %, and it uses together with a particle, viscosity is too high and coating nature worsens. Moreover, when components other than a hydrophilic polymer are contained in this cross-linking ingredient, it is desirable to adopt the content range to the already described hydrophilic polymer about those contents that what is necessary is just to take into consideration with the content to a hydrophilic polymer. In addition, as mentioned above, even if it is the case where a cross-linking ingredient is diluted with a solvent, the condition after dilution is notionally made good also as a cross-linking ingredient.

[0057] When using the cross-linking ingredient of this invention as for example, a finishing agent for water-color-ink acceptors etc., in order to raise ink absorptivity, it is the range which does not affect remarkably water-soluble polymers other than a hydrophilic polymer at the dispersibility of particles, such as the above-mentioned karyomitome, and it is also possible to use it, combining with a hydrophilic polymer. As a water-soluble usable polymer, although especially limitation is not carried out, PVP, PVA, polyethylene oxide, MC, HPC and CMC, starch, casein, gum arabic, sodium alginate, sodium polyacrylate, the poly dioxolane, etc. are mentioned, for example. When making it the water-soluble above-mentioned polymer included in the cross-linking ingredient of this invention, although especially the content is not necessarily limited, it is desirable that it is one to 200 mass % to the content of the above-mentioned hydrophilic polymer, and it is ten to 50 mass % preferably by five to 100 mass %, and the pan. When the case of under 1 mass % cannot demonstrate the property of the water-soluble above-mentioned polymer but the above-mentioned content exceeds 200 mass %, the bridge formation property of a hydrophilic polymer may be unable to be harnessed.

[0058] (Water-color-ink acceptor) It comes to carry out surface treatment of the front face of a base material with the cross-linking ingredient which the water-color-ink acceptor concerning this invention requires for this invention mentioned above. What is obtained by carrying out coating of the cross-linking ingredient as a finishing agent for water-color-ink acceptors which was especially mentioned above on the surface of a base material, and carrying out a certain processing if needed is desirable. Especially limitation presupposes it that it says carrying out coating of the cross-linking ingredient as a finishing agent for water-color-ink acceptors, and carrying out a certain processing after that on the surface of a base material, although the above-mentioned surface treatment is not carried out. Since especially the cross-linking ingredient concerning this invention is a thing using the cross-linking of a hydrophilic polymer, when it acquires the water-color-ink acceptor concerning this invention, it is desirable to process to a base material for performing crosslinking reaction of a hydrophilic polymer

after coating. As an art for performing crosslinking reaction, the general bridge formation approaches, such as the approach of irradiating ionizing radiation, such as ultraviolet rays, the approach of heating, and the approach of carrying out ordinary temperature desiccation, are mentioned. In addition, as for the conditions of each art, it is desirable that it is the same as that of the conditions which described the cross-linking ingredient concerning this invention.

[0059] In case the water-color-ink acceptor concerning this invention is acquired, although especially limitation is not carried out, as a base material which can be used, paper, a synthetic paper, a white film, a bright film, etc. are mentioned, for example. As paper, paper of fine quality, a report grade paper, art paper, coat paper, cast coated paper, a metallic paper, kraft paper, an impregnated paper, vacuum evaporationo paper, etc. can use it suitably. Moreover, as a film and a sheet, it is flexibility, and high intensity, the polyethylene terephthalate which has high-glossiness, polyimide, a polycarbonate, polyacetate, polyethylene, polypropylene, etc. are usable, among these the base material which has transparency can be made into the water-color-ink acceptor which it can use [acceptor] as an object for OHP, and has [acceptor] the color enhancement and image quality superior to conventionally, and had spherulite-ization of an ink absorbing layer controlled and which cannot carry out aging easily. Since the reinforcement of an ink absorbing layer is furthermore raised, before carrying out coating to a base material front face, it is also possible corona discharge treatment and to carry out various under coat processings.

[0060] As an approach of carrying out coating to the front face of the above-mentioned base material, the cross-linking ingredient concerning this invention A spin coat method, the roll coat method, the blade coat method, the air knife coat method, The gate roll coat method, the bar coat method, the size press method, a spray coating method, Technique, such as the gravure coat method, the curtain coat method, the rod blade coat method, the lip coat method, and the slit-die coat method, is desirable, and the water-color-ink acceptor concerning this invention is acquired by making it dry with hot air drying equipment etc. after that if needed. In the water-color-ink acceptor concerning this invention, it is desirable that carry out coating of the cross-linking ingredient as a finishing agent for water-color-ink acceptors to a base material front face, and it carries out surface treatment to it so that the thickness of the ink absorbing layer on the front face of a base material may be set to 1.0-50 micrometers. In the case of less than 1.0 micrometers, thickness of the above-mentioned ink absorbing layer cannot fully absorb the moisture of ink, and cannot obtain a clear image. Moreover, in the case of 50 micrometers or more, since it may curl at the time of the desiccation after coating etc., it is not desirable.

[0061] In the water-color-ink acceptor concerning this invention, the amount of coating of an ink absorbing layer, i.e., a coating layer, is 0.5 - 50 g/m², and is 1.0 - 30 g/m² more preferably. In less than two 0.5 g/m, the moisture of ink is unabsorbable enough, ink cannot flow, or an image cannot bleed, or it carries out and effectiveness cannot demonstrate enough. Moreover, when [than 50 g/m²] more, since the whole record medium cannot curl at the time of desiccation or effectiveness with the remarkable printing engine performance cannot be expected, either, it is not economical. About the water-color-ink acceptor concerning this invention, especially the concrete application can be used for others suitable for the application which can demonstrate the property of this water-color-ink acceptor not to mention the ability to use as the record medium which can be used for a general-purpose ink jet printer etc., the medium for printing, and a print sheet, although not necessarily limited.

[0062] It can be said that the water-color-ink acceptor of this invention is a record medium which has the ink absorbing layer which demonstrated the high engine performance and was excellent also in balance mutual [these] also in the hydrophilic property, the not only absorptivity but water resisting property, etc.

(Molding ingredient) The molding ingredient concerning this invention is characterized by what the cross-linking ingredient of this invention is included for as an indispensable component. The content rate of the cross-linking ingredient of this invention in the molding ingredient concerning this invention is more than 10.0 mass % still more preferably more than 1.0 mass % more preferably more than 0.01 mass %.

[0063] If the cross-linking ingredient concerning this invention is used as the indispensable component

of a molding ingredient, the mechanical strength of various molding objects including a film and a sheet will improve by constructing a bridge. When a cross linking agent uses the oxazoline compounds of many organic functions especially, the effectiveness of the improvement in a mechanical strength is large. The molding ingredient concerning this invention may contain other lubricant, such as an antioxidant, a thermostabilizer, and an ultraviolet ray absorbent, waxes, a coloring agent, a crystalline-nucleus agent, an extending agent, reinforcement fiber, various stabilizing agents, etc. if needed. (Molding object: A film and sheet) The molding object concerning this invention constructs a bridge, the cross-linking ingredient of this invention is obtained, and a film and a sheet are preferably mentioned as a molding object.

[0064] There is especially no limit about the molding approach of a film and a sheet, and any films of the conventional known and the manufacture approach of a sheet can be applied. Specifically, the tubular film process using thermoplasticity, a T-die method, the calender method, etc. are mentioned. Moreover, it dissolves in water or an organic solvent and a film and the sheet-sized cast method are mentioned. The desirable example of manufacture in the case of casting a film and a sheet using a briquetting machine is described below. First, 50 degrees C - 250 degrees C of molding ingredients concerning this invention are more preferably extruded at 60 degrees C - 150 degrees C preferably as this briquetting machine outlet temperature to a briquetting machine. When briquetting machine outlet temperature is higher than this range, the dissolution viscosity of resin is very low, since it becomes impossible for resin to be able to finish supporting a self-weight in molding by the inflation, continuous sampling of a film becomes difficult, and also in molding by the T die, the width of face of the melting film after extrusion becomes narrow with surface tension, or the problem of a hole aperture, a film piece, etc. occurs. Furthermore, since it will become difficult to maintain equalization of the quality of the film which may cause degradation of resin and is obtained if the resin which comes to contain polyether polyester is held from 150 degrees C to an elevated temperature for a long time, it is not desirable. Moreover, in the case where briquetting machine outlet temperature is lower than this range, since the melting condition of resin becomes uneven, it becomes difficult to obtain a homogeneous film, and also since the melt viscosity of resin is too high, the productivity of a film may fall remarkably.

[0065] Next, the film of the melting condition extruded on said conditions is a cooldown delay for 5 seconds - 3 minutes more preferably, and is more preferably cooled and film-sized by -30 degrees C - 60 degrees C 0 degree C - 50 degrees C for 2 seconds to 5 minutes. Furthermore, the hydrophilic film which has good surface smooth nature, transparency, homogeneity, and mechanical physical properties can be manufactured at high molding effectiveness by briquetting machine outlet temperature's extruding in the shape of a film at 50 degrees C - 150 degrees C preferably, and cooling the obtained film at 0 degree C - 50 degrees C preferably [it is desirable and] at the cooldown delay for 5 seconds - 3 minutes. There is especially no limit in the thickness of the hydrophilic film as a molding object concerning this invention, and generally, in the case of 100 micrometers or less, it is expressed as a film and expressed as a sheet at the time of the thickness beyond it.

[0066] Moreover, various base materials and a laminated film can be made. As an example, PET, various biodegradability resin, PVA and EVA, vinyl chloride, a polycarbonate, etc. are mentioned. (Molding object: Molding objects other than a film sheet) Although the molding object concerning this invention constructs a bridge, the cross-linking ingredient of this invention is obtained and a film and a sheet are preferably mentioned as mentioned above as a molding object, for example, an injection molding object is mentioned as other molding objects. The configuration will not be asked if the injection molding object as a molding object concerning this invention is acquired from the molding ingredient whose melt viscosity in the temperature of 150 degrees C is 30 - 20,000 Pa·s preferably and with which number average molecular weight contains 10,000 or more cross-linking ingredients preferably. Specifically, various configurations, such as a film-like molding object, a tabular molding object, a cylindrical molding object, and a container-like molding object, are mentioned. However, the film and sheet which were mentioned above can also be created by the molding approach by injection molding.

[0067] Moreover, although the manufacture approach for acquiring the injection molding object as a

molding object concerning this invention does not have especially limitation, melting of said molding ingredient is carried out, for example with the usual extruder, and an approach including the process which presses said molding ingredient fit in metal mold, a die, etc. to said extruder etc. is mentioned. The injection molding object as a molding object concerning this invention is excellent in the mechanical characteristics represented whenever [tensile strength and hauling breaking extension] etc., has water solubility, and has the description of dissolving also in various organic solvents, such as benzene, a methanol, methyl acetate, 1,4-dioxane, 1, 3-dioxolane, dichloromethane, a dichloroethane, chloroform, an acetic acid, an acetonitrile, a pyridine, and an acetaldehyde.

[0068] Moreover, the injection molding object as a molding object concerning this invention has the description dissolved in water as above-mentioned. Therefore, in case it processes after using this injection molding object, it is possible to dissolve in water and to process. The injection molding object as a molding object concerning this invention may be a injection hollow molding object. In that case, if the melt viscosity of said cross-linking ingredient is smaller than the above-mentioned range, a thick product with it will not be obtained, either, and if melt viscosity is larger than the above-mentioned range, closed-end parison with a good appearance will not be obtained. [the bad mold-release characteristic from the core of closed-end parison and] [good] Said injection hollow molding object is acquired by carrying out hollow commercial production of the molding ingredient which uses the aforementioned cross-linking ingredient as an indispensable component by injection slush molding, sandwiches injection slush molding, etc. In injection hollow molding, the closed-end parison resin temperature plasticized is 70 degrees C - 200 degrees C preferably, and is 80 degrees C - 150 degrees C more preferably. Near the melting point, there are not that it is not fully plasticized but resin serves as non-melting, a surface deterioration phenomenon of closed-end parison, and ductility at the time of a blow, and un-arranging -- a good product configuration is not obtained -- occurs. Moreover, when the closed-end parison resin temperature plasticized exceeds the above-mentioned range, the mold-release characteristic from the core of closed-end parison worsens, and there is un-arranging. Said injection hollow molding object is cast by various configurations, such as a bottle-like molding object.

[0069] The injection molding object as a molding object concerning this invention may be a biaxial-stretching injection hollow molding object. In that case, if the melt viscosity of said cross-linking ingredient is smaller than the above-mentioned range, a thick product with it will not be obtained, either, and if melt viscosity is larger than the above-mentioned range, closed-end parison with a good appearance will not be obtained. [the bad mold-release characteristic from the core of closed-end parison and] [good] A biaxial-stretching injection hollow molding object is acquired in the first half by carrying out hollow molding commercial production of the molding ingredient which uses the aforementioned cross-linking ingredient as an indispensable component by the injection extension slush molding, extrusion extension slush molding, cold-parison extension slush molding, etc. by biaxial-stretching slush molding. In biaxial-stretching hollow molding, the closed-end parison resin temperature plasticized is 10-150 degrees C. 20-120 degrees C is 30-100 degrees C still more preferably preferably. Above the melting point, the extension effectiveness is not discovered. Moreover, below at crystallization temperature, when closed-end parison is extended, it is not extended to homogeneity and a good thick product is not obtained.

[0070] Said biaxial-stretching hollow molding object is cast by various configurations, such as a bottle-like molding object. Said biaxial-stretching hollow molding object has the description dissolved in water as above-mentioned. Therefore, in case it processes after using this biaxial-stretching hollow molding object, it is possible to make it dissolve in water and to process. Moreover, the injection molding object as a molding object concerning this invention may be the molding object acquired by the molding approaches other than the injection hollow molding object illustrated above and a biaxial-stretching hollow molding object, such as insertion molding, injection compression molding, 2 color molding, sandwiches molding, and a molding coincidence printing system.

[0071] (Adhesives) The adhesives concerning this invention are characterized by what the cross-linking ingredient of this invention is included for as an indispensable component. The content rate of the cross-linking ingredient of this invention in the adhesives concerning this invention is more than 10.0 mass %

still more preferably more than 1.0 mass % more preferably more than 0.01 mass %. The adhesives of this invention are applicable to various adhesion. For example, it is used for the various fields the object for paper tubes, the object for woodwork, a plywood, the object for a paper package, the object for fiber, construction inside-and-outside wearing, the object for civil works, a sealing material, a caulking material, bookbinding, a photograph, adhesive tape, a pressure sensitive adhesive sheet, the object for plastics, the object for rubber, the object for macromolecule foam, the object for footwear, the object for shoes, the electrical and electric equipment and the object for electronic industry, the object for automobiles, machine industrial use, the object for restoration of a crevice, for deficit section shaping [0072] Moreover, the temporary adhesion of flushing a part with water afterwards and the effectiveness as mask material which were pasted up temporarily are expectable using the water solubility of the cross-linking ingredient which constitutes the adhesives concerning this invention. Although the adhesives concerning this invention can be used as the type which a solvent volatilizes and is hardened from ordinary temperature by operation, the type hardened using polymerization nature, an emulsion type, a hot melt type, etc., its hot melt type using the melting point of a cross-linking ingredient being low in comparison is desirable. Since the adhesives concerning this invention use the cross-linking ingredient concerning this invention as an indispensable component, if they construct a bridge, its stability of the polymer obtained according to bridge formation with the passage of time will improve. That is, new association by bridge formation of various approaches occurs. Therefore, there is effectiveness which prevents carrying out a physical-properties fall by polymer degradation accompanying hydrolysis of polyether polyester. Effectiveness is large when a bridge is especially constructed using bridge formation by UV irradiation, and the oxazoline compounds of many organic functions.

[0073]

[Example] Although an example explains this invention still more concretely below, this invention is not limited at all by these. In addition, below, the "mass section" may only be described as the "section" for convenience. In addition, molecular weight measured the number average molecular weight of polystyrene conversion with gel permeation chromatography.

(Example 1) The 500 sections and pyromellitic acid 2 anhydride were prepared for the polyethylene glycol of number average molecular weight 14,000, the 4.02 sections (2 double mol of pyromellitic acid 2 anhydride) were prepared to the 11. desk kneader for the 7.7 sections (a polyethylene glycol and equimolar) and a calcium carbonate, 130 degrees C and the reaction for 90 minutes were given to him under atmospheric pressure, and the polyether polyester (1) of an example-1 was obtained.

[0074] It was 135,000 when the number average molecular weight of the obtained polyether polyester (1) was measured with gel permeation chromatography.

(Example 2) The 7.7 sections (a polyethylene glycol and equimolar) were taught [the polyethylene glycol of number average molecular weight 14,000] to the 11. desk kneader for the 500 sections and pyromellitic acid 2 anhydride, 130 degrees C and the reaction for 90 minutes were given to him under atmospheric pressure, and the polyether polyester (2) of an example 2 was obtained. It was 130,000 when the number average molecular weight of the obtained polyether polyester (2) was measured with gel permeation chromatography.

[0075] (Example 3) The 26.7 sections (a polyethylene glycol and equimolar) were taught [the polyethylene glycol of number average molecular weight 4,000] to the 11. desk kneader for the 500 sections and pyromellitic acid 2 anhydride, 130 degrees C and the reaction for 90 minutes were given to him under atmospheric pressure, and the polyether polyester (3) of an example 3 was obtained. It was 121,000 when the number average molecular weight of the obtained polyether polyester (3) was measured with gel permeation chromatography.

(Example A1) After using the polyether polyester (1) of an example 1 as the 20 mass % water solution and blending the WS-500 (NIPPON SHOKUBAI Co., Ltd. make, trade name:EPO cross WS-500) 0.44 section with this base polymer 30 section as a cross linking agent by making this into a base polymer, it applied using the bar coating machine of No.60 so that it might become 20 micrometers of desiccation thickness on polyester film. Then, it was made to dry for 120 degree-Cx 3 minutes, and the water-color-

ink acceptor (1) was acquired.

[0076] (Examples A2-A8) Except polyether polyester, cross linking agents, and those loadings having been shown in Table 1, the same actuation as an example A1 was performed, and water-color-ink acceptor (2) - (8) was obtained. In addition, it is as [detail / of a cross linking agent] follows.

DENAKORU 850 is the Nagase Brothers chemical-industry company make. DENAKORU 521 is the Nagase Brothers chemical-industry company make. Cymel 370 is the Mitsui Cyanamid make. HMDI is Wako Pure Chem industrial company make.

(Example A1 of a comparison) After using polyether polyester (1) as a 20 mass % water solution, it applied using the bar coating machine of No.60 so that it might become 20 micrometers of desiccation thickness on polyester film. Then, it was made to dry for 120 degree-Cx 3 minutes, and the comparison water-color-ink acceptor (1) was acquired. However, crosslinking reaction did not occur in the heat-treatment at the time of this desiccation.

[0077] (Example A2 of a comparison) Except having used polyether polyester (2), the same actuation as the example A1 of a comparison was performed, and the comparison water-color-ink acceptor (2) was acquired. Moreover, crosslinking reaction did not occur in the heat-treatment at the time of desiccation.

(Example A3 of a comparison) Except having used polyether polyester (3), the same actuation as the example A1 of a comparison was performed, and the comparison water-color-ink acceptor (3) was acquired. Moreover, crosslinking reaction did not occur in the heat-treatment at the time of desiccation.

[0078] (Example A9) Polyether polyester (1) was used as the 20 mass % water solution, and by making this into a base polymer, using the bar coating machine of No.60, this base polymer 30 section was applied so that it might become 20 micrometers of desiccation thickness on polyester film. Then, UV was irradiated for 1 second and the water-color-ink acceptor (9) was acquired. In addition, the equipment and the exposure conditions about UV irradiation are as follows.

- Equipment : light equipment UB031-5BM for ultraviolet hardening (eye graphics company make)
- light source: -- ultraviolet hardening -- service water -- except silver ramp type type H03-L31, 80
W/cm and the exposure condition:irradiation range of 10cm, 1-second exposure (example A10)
polyether polyester, and its loadings having been shown in Table 1, the same actuation as example A9
was performed, and the water-color-ink acceptor (10) was acquired.

[0079] In addition, the equipment and the exposure conditions about UV irradiation are the same as that of example A9.

(Example A11) Polyether polyester and its loadings were shown in Table 1, further, except having blended the colloidal silica (Nissan chemistry company make trade name: Snow tex OL, silica 20 mass % content) particle 30 section as karyomitome, the same actuation as example A9 was performed, and the water-color-ink acceptor (11) was acquired. In addition, the equipment and the exposure conditions about UV irradiation are the same as that of example A9.

[0080]

[Table 1]

	ペースト型リマー		架橋方法		微粒子	
	親水性 ホリマー	(部)	架橋剤	(部)		
実施例A 1	(1)	30	WS-500	0.44	1	-
実施例A 2	(1)	30	WS-500	4.4	10	-
実施例A 3	(2)	30	テナコール850	0.22	2	-
実施例A 4	(2)	30	テナコール521	0.33	2	-
実施例A 5	(2)	30	サイアル370	0.24	2	-
実施例A 6	(2)	30	HMDI	0.15	2	-
実施例A 7	(2)	30	WS-500	0.88	2	-
実施例A 8	(3)	30	WS-500	1.38	1	-
実施例A 9	(1)	30	-	-	-	-
実施例A 10	(2)	30	-	-	-	-
実施例A 11	(3)	30	-	-	-	30
比較例A 1	(1)	30	-	-	-	-
比較例A 2	(2)	30	-	-	-	-
比較例A 3	(3)	30	-	-	-	-

[0081] (Evaluation of a water-color-ink acceptor and a comparison water-color-ink acceptor) obtained water-color-ink acceptor (1) - (11) and comparison water-color-ink acceptor (1) - (3) -- Epson ink jet printer PM-700C -- image printing -- carrying out -- a tuck, absorptivity, a blot, color enhancement, and a water resisting property -- the following criteria estimated 1 and waterproof 2. The result is shown in Table 2. In addition, "the functional group/COOH" of front Naka are the number of the functional groups of the cross linking agent which per [which the blended polyether polyester has] carboxyl group blended.

[Tuck] After leaving a water-color-ink acceptor under 65% ambient atmosphere of 23 degree-Cx humidity for 24 hours or more, finger touch evaluation of the stickiness of a paint film front face was carried out.

[0082]

O : even if it touches how many times, it is not sticky at all.

**: When it touches repeatedly several times, it is a little sticky.

x: It is sticky from the beginning and there is admiration.

[Absorptivity] The image immediately after printing was rubbed with the finger, and the amount of the ink adhering to a finger estimated.

O : ink does not adhere at all.

**: Ink adhered slightly.

x: Ink adhered so much.

[0083] [Blot] The image after printing was viewed with the naked eye, and was evaluated.

O : there is no blot and it is a clear image.

**: It is the image which there is a blot a little and faded a little.

x: There are many blots and an image is indistinct.

[Color enhancement] The image after printing was viewed with the naked eye, and was evaluated.

O : coloring concentration is high and it is the image which clarified.

[0084]

**: Coloring concentration is a little low and it is the image which faded a little.

x: Coloring concentration is low and it is the image grew dim.

[Waterproof 1] One drop of waterdrop was dropped on the printing image, and visual evaluation of the image after wiping off with tissue paper after 10 seconds was carried out with the naked eye.

O : a color hardly falls.

**: A color falls a little.

x: Dissolving the whole ink absorbing layer, a color does not remain at all.

[0085] [Waterproof 2] The water-color-ink acceptor was immersed underwater for 12 hours, and the mass change before and behind immersion was evaluated.

O : maintain 80% or more of initial mass.

**: Maintain 30% or more of initial mass.

x: Fall to 5% or less of initial mass.

[0086]

[Table 2]

	評価					
	タック	吸収性	にじみ	発色性	耐水性 1	耐水性 2
実施例A 1	○	○	○	○	△	△
実施例A 2	○	○	○	○	△	△
実施例A 3	△	○	○	○	△	×
実施例A 4	○	○	○	○	△	△
実施例A 5	△	○	○	○	△	△
実施例A 6	○	○	○	○	△	△
実施例A 7	○	○	○	○	○	○
実施例A 8	○	○	○	○	○	○
実施例A 9	○	○	○	○	○	△
実施例A 10	○	○	○	○	○	△
実施例A 11	○	○	○	○	○	△
比較例A 1	×	△	△	△	×	×
比較例A 2	×	△	△	△	×	×
比較例A 3	×	△	△	△	×	×

[0087] Use as a 20 mass % water solution the polyether polyester (1) obtained in the example 1, and this is made into a base polymer. (Example B1) After blending the multiple-valued oxazoline compound (NIPPON SHOKUBAI Co., Ltd. make, trade name:EPO cross WS-700) 0.44 section with this base polymer 30 section as a cross linking agent, While drying by evaporating water by slushing a water solution into the SUS bat with which Teflon (trademark) processing of the front face was carried out, and heating for 30 minutes at 100 degrees C, crosslinking reaction was made to cause and the film (1) of 150 micrometers of desiccation thickness was obtained.

[0088] When the film reinforcement of a film (1) was measured, it was 840% whenever [breaking strength 207 kgf/cm² and breaking extension]. In addition, the above-mentioned tension test is JIS. Based on K7121, it carried out by test period 20 mm/min (following, the same). the film (1) obtained next -- 40 degrees C and 80% of constant temperature -- it put into the constant humidity machine, and was left, and moisture-proof evaluation was performed day by day [1]. Moisture-proof evaluation judged film reinforcement as follows by viewing (following, the same).

O : both hands pull, or become and extend.

[0089]

**: It fractured, after extending a few, when both hands pulled.

x: It was too weak to pull.

The moisture-proof evaluation of a film (1) was as follows.

One - ten days after: When the film reinforcement 11 days after O and a 11 days after:** film (1) was measured, it was 450% whenever [breaking strength 135 kgf/cm² and breaking extension].

(Example B-2) The film of 150 micrometers of thickness was obtained for the polyether polyester (1) obtained in the example 1 by hot press. The UV irradiation of the table and flesh side of the film was carried out by a unit of 1 second, respectively, the bridge was constructed in the film, and the film (2) was obtained.

[0090] When the film reinforcement of the film (2) which carried out UV processing was measured, it was 650% whenever [breaking strength 145 kgf/cm² and breaking extension]. The moisture-proof evaluation of a film (2) was as follows.

One - nine days after: When the film reinforcement ten days after O and a ten days after:** film (2) was measured, it was 390% whenever [breaking strength 125 kgf/cm² and breaking extension]. In addition, the equipment and the exposure conditions about UV irradiation are as follows (following, the same).

[0091] Equipment: Light equipment UB031-5BM for ultraviolet curing (AISO graphic company make) light source: -- ultraviolet hardening -- service water -- the film (comparison film (1)) of 150 micrometers of thickness was obtained by hot press, without making silver ramp type type H03-L31, the 80W/cm exposure condition:irradiation range of 10cm, and the polyether polyester (1) obtained in the exposure (example B1 of comparison) example 1 for 1 second construct a bridge. When the film reinforcement of a comparison film (1) was measured, it was 780% whenever [breaking strength 165 kgf/cm² and breaking extension].

[0092] The moisture-proof evaluation of a comparison film (1) was as follows.

One - two days after : Use as a 20 mass % water solution the polyether polyester (1) obtained in the O, three days after:**, and four days after:x (example C1) example 1, and this is made into a base polymer. After blending the multiple-valued oxazoline compound (NIPPON SHOKUBAI Co., Ltd. make, trade name:EPO cross WS-700) 0.44 section with this base polymer 30 section as a cross linking agent, While drying by evaporating water by slushing a water solution into the SUS bat with which Teflon (trademark) processing of the front face was carried out, and heating for 30 minutes at 100 degrees C, crosslinking reaction was made to cause and hot melt philharmonic adhesives of 100 micrometers of desiccation thickness were obtained. It put between two pairs of the papers which cut this hot melt adhesive in 1cmx5cm magnitude, and cut the copy paper in 6cmx6cm magnitude, and at 100 degrees C, hot press was performed, it pasted up, and the test piece (1) was obtained.

[0093] the obtained test piece (1) -- 40 degrees C and 80% of constant temperature -- it put into the constant humidity machine, and was left, and bond strength was evaluated day by day [1]. Bond strength is the hand of right and left of two sheets of papers, and moisture-proof evaluation judged tension and its situation as follows that the force is applied to an adhesion part by viewing (following, the same).

O : even if both hands pull, don't separate.

**: Although the part separated when both hands pulled, the remaining part does not separate.

x: Before pulling, it has already separated.

The bond strength of a test piece (1) was as follows.

[0094] constant temperature -- before putting into a constant humidity machine, the polyether polyester (1) obtained in :O, one - seven days after:O, and the eight days after:** (example C2) example 1 was made into the shape of a 100-micrometer film by hot press. The UV irradiation of the table and flesh side of the film-like polyether polyester was carried out by a unit of 1 second, respectively, and hot melt adhesive was obtained. The obtained hot melt adhesive was put between the copy paper like the example C1, and at 100 degrees C, hot press was performed, it pasted up, and the test piece (2) was obtained. The bond strength of a test piece (2) was as follows.

[0095] constant temperature -- before putting into a constant humidity machine, the polyether polyester (1) obtained in the example 1 as well as :O, one - four days after:O, and the five days after:** (example C1 of comparison) example C1 was not made to construct a bridge, but hot melt adhesive of 100 micrometers of desiccation thickness was obtained. The obtained hot melt adhesive was put between the copy paper like the example C1, and 100-degree C hot press was performed, it pasted up, and the piece of a comparative study (1) was obtained. The bond strength of the piece of a comparative study (1) was as follows.

constant temperature -- :[before putting into a constant humidity machine] O, one day after:**, and two days after:x [0096]

[Effect of the Invention] According to this invention, the water-color-ink acceptor and molding object which are acquired from the cross-linking ingredient which can become a hydrophilic property or not only absorptivity but the thing which demonstrated the high engine performance and was excellent also in balance mutual [these] also in a water resisting property, a mechanical strength, stability with the passage of time, an adhesive property, etc. and the coating agent which contains the cross-linking ingredient as an indispensable component, a molding ingredient, adhesives, and its cross-linking ingredient can be offered.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPI are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The cross-linking ingredient which uses the cross-linking of said hydrophilic polymer for a side chain including the hydrophilic polymer which has a functional group while having a polyether frame in a principal chain.

[Claim 2] The cross-linking ingredient containing the multifunctional compound as a cross linking agent other than said hydrophilic polymer according to claim 1.

[Claim 3] The coating agent which contains a cross-linking ingredient according to claim 1 or 2 as an indispensable component.

[Claim 4] The coating agent according to claim 3 which is a finishing agent for water-color-ink acceptors.

[Claim 5] The molding ingredient which contains a cross-linking ingredient according to claim 1 or 2 as an indispensable component.

[Claim 6] Adhesives which contain a cross-linking ingredient according to claim 1 or 2 as an indispensable component.

[Claim 7] The water-color-ink acceptor to which it comes to carry out surface treatment of the base material with a cross-linking ingredient according to claim 1 or 2.

[Claim 8] The molding object constructed for which a bridge and acquired in a cross-linking ingredient according to claim 1 or 2.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-113240

(P2003-113240A)

(43)公開日 平成15年4月18日(2003.4.18)

(51)Int.Cl.⁷
C 0 8 G 65/329
C 0 8 J 7/04
C 0 8 K 5/00
C 0 8 L 71/00
C 0 9 D 5/00

識別記号

F I
C 0 8 G 65/329
C 0 8 J 7/04
C 0 8 K 5/00
C 0 8 L 71/00
C 0 9 D 5/00

テマコード^{*}(参考)
4 F 0 0 6
Z 4 J 0 0 2
4 J 0 0 5
Y 4 J 0 2 9
Z 4 J 0 3 8

審査請求 未請求 請求項の数 8 OL (全 17 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2002-195095(P2002-195095)
(22)出願日 平成14年7月3日(2002.7.3)
(31)優先権主張番号 特願2001-205337(P2001-205337)
(32)優先日 平成13年7月5日(2001.7.5)
(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000004628
株式会社日本触媒
大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(72)発明者 山本 宜延
大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社
日本触媒内
(72)発明者 松下 輝紀
大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社
日本触媒内
(74)代理人 100073461
弁理士 松本 武彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 架橋性材料

(57)【要約】

【課題】 親水性や吸水性だけでなく、耐水性、機械的強度、経時安定性、接着性などにおいても高い性能を發揮し、かつ、それら相互のバランスにも優れたもの、となり得る架橋性材料、および、その用途を提供する。

【解決手段】 本発明にかかる架橋性材料は、主鎮にポリエーテル骨格を有するとともに側鎖に官能基を有する親水性ポリマーを含み、前記親水性ポリマーの架橋性を利用する。本発明にかかるコーティング剤、成型材料、接着剤は、本発明の架橋性材料を必須成分として含む。本発明にかかる水性インク受容体は、本発明の架橋性材料により基材が表面処理されてなる。本発明にかかる成型体は、本発明の架橋性材料を架橋して得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】主鎖にポリエーテル骨格を有するとともに側鎖に官能基を有する親水性ポリマーを含み、前記親水性ポリマーの架橋性を利用する、架橋性材料。

【請求項2】前記親水性ポリマーのほかに架橋剤としての多官能化合物を含む、請求項1に記載の架橋性材料。

【請求項3】請求項1または2に記載の架橋性材料を必須成分として含む、コーティング剤。

【請求項4】水性インク受容体用表面処理剤である、請求項3に記載のコーティング剤。

【請求項5】請求項1または2に記載の架橋性材料を必須成分として含む、成型材料。

【請求項6】請求項1または2に記載の架橋性材料を必須成分として含む、接着剤。

【請求項7】請求項1または2に記載の架橋性材料により基材が表面処理されてなる、水性インク受容体。

【請求項8】請求項1または2に記載の架橋性材料を架橋して得られる成型体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、フィルムやシートなどの各種成型体、バインダー、接着剤、コーティング剤、潤滑剤などに使用できる架橋性材料、および、その架橋性材料を必須成分として含むコーティング剤、成型材料、接着剤、ならびに、その架橋性材料から得られる水性インク受容体、成型体に関する。

【0002】

【従来の技術】親水性ポリマーは、水性インク受容体用表面処理剤などのコーティング剤、親水性フィルムや親水性シートなどの成型体、ならびに、水溶性の接着剤の材料ポリマーとして有用であり、従来から広く用いられている。例えば、紙材または非紙材を水性インク受容体、例えば、水性インクを使用したインクジェットプリンター用の記録媒体とするため、ポリビニルピロリドン(PVP)、ポリビニルアルコール(PVA)、ポリエチレンオキサイド、メチルセルロース(MC)、ヒドロキシプロビルセルロース(HPC)、カルボキシメチルセルロース(CMC)等の親水性の有機ポリマーが、インク受容体用表面処理剤として紙材または非紙材にコーティングされ、使用されている。

【0003】しかしこれらの有機ポリマーは親水性であるため、単独で紙やOHPなどの基材の表面にコーティングし、印刷しても、インク水分を十分に吸収できず、インクドットがにじんだり、ぼけたり、凝集したりして、十分な印刷性能を発揮できないという問題がある。また高湿度条件下では、インク受容層が大気中の水分を吸収してしまい、粘着性を増すこととなるため、非常に取り扱いにくくなってしまうといった欠点がある。個別に見れば、PVP、MC、HPC、CMCは比較的印刷性能が高いが経時に画質が低下したり、コー

ティング後の乾燥時にカールしやすい。またPVAは耐水性は比較的高いが、そのためにインクの定着性が悪く、PVP同様カールしやすい。ポリエチレンオキサイドはカールしにくいが、画質と耐水性に劣る、といった問題がある。

【0004】一方、上記種々の問題を解決するため、親水性ポリマーとして、高分子量の親水性ポリマーを使用することが提案され、例えば、ポリオキシアルキレングリコールと多価カルボン酸又はその無水物からなる分子量50,000~300,000の高分子量化合物(特表平8-503903号公報)や、ポリエチレングリコールを多価酸無水物で延長反応させて得られる高分子量ポリエーテルポリエステル(特開平11-349896号公報)などが開示されている。しかし、いずれの場合も、印刷性(画質)に重点を置いた技術であり、耐水性の点では特筆すべき内容はほとんどない。

【0005】また、親水性ポリマーを親水性フィルムや親水性シートなどの成型体の材料ポリマーとして用いる従来技術として、ポリエーテルポリエステルをフィルムおよびシートをはじめとする各種成型体として用いる方法が特開昭59-226018号公報、特開平9-52950号公報、特開平10-7786号公報に提案されている。しかしながら、上記の従来からの方法では、成型体が得られた直後の機械的強度は高いものの、得られた成型体を湿度の高い場所に放置すると、ポリマーの劣化により、機械的強度が低下するという問題がある。

【0006】さらに、親水性ポリマーを水溶性の接着剤の材料ポリマーとして用いる従来技術は、以下のような背景によって提案されてきた。接着剤は、使用方法によって、常温から溶媒が揮発して硬化するタイプ、空気中の水が開始剤となって硬化するタイプ(重合性を利用して硬化するタイプ)、エマルジョンタイプ、ホットメルトタイプ等がある。例えば、ホットメルトタイプのいわゆる、ホットメルト接着剤としては、エチレン-酢酸ビニル共重合体やポリ(ϵ -カプロラクタム)等の水不溶性のものやポリビニルアルコールの様な水溶性のものが使用されてきた。しかしながら、エチレン-酢酸ビニル共重合体やポリ(ϵ -カプロラクタム)等の水不溶性のホットメルト接着剤で接着された本やヒートシール紙は

40 回収古紙の叩解の際に、接着部が叩解しないために実質上リサイクルが不可能であった。ところが、近年の環境問題への関心の高まりから、これら従来リサイクルされることなく廃棄してきたものについても、リサイクルの要望が高まり、リサイクルの障害とならないホットメルト接着剤の開発が望まれている。

【0007】これらの問題を解決する手段として、例えばポリビニルアルコールの様な水溶性のホットメルト接着剤を使用することが試みられてきたが、ポリビニルアルコールホットメルト接着剤には、

50 (1) 融点が非常に高く、接着には多大の熱量が必要で

ある。

(2) 高融点・高溶融粘度であるために基材への定着が悪い。

(3) ホットメルト時に反応を起こして架橋し、不溶化する。

といった問題があった。さらに、ポリビニルアルコールホットメルト接着剤を布の仮止め等の分野に使用した場合には、前記の問題に加え、高温で接着させる必要があるために基材（生地）が変色を起こすといった問題もあった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明の解決しようとする課題は、親水性や吸水性だけでなく、耐水性、機械的強度、経時安定性、接着性などにおいても高い性能を発揮し、かつ、それら相互のバランスにも優れたもの、となり得る架橋性材料、および、その架橋性材料を必須成分として含むコーティング剤、成型材料、接着剤、ならびに、その架橋性材料から得られる水性インク受容体、成型体を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題を解決するため鋭意検討を行った。その結果、主鎖にポリエーテル骨格を有する親水性ポリマーを必須に含み、その架橋性を利用する、架橋可能な材料を提供すればよいのではないかと考えた。従来は、主鎖にポリエーテル骨格を有する親水性ポリマーを含む材料を、例えば、水性インク受容体用表面処理剤などとして用いた場合、耐水性そのものの向上や、親水性や吸水性と耐水性とのバランスの向上などは、親水性ポリマー自体の特性等を改良することによってしか達成しようとしていなかったからである。つまり、上記所望の性能やバランスをすべて上記ポリマー自身の改良により達成しようと/orするのではなく、ポリマー自身において親水性などの上記公知の性能を確保するようにしたうえで、さらに該ポリマーの架橋性を利用して最終的に架橋させた場合に耐水性、機械的強度、経時安定性、接着性、および各性能の優れたバランスを確保する、ということが直接的な課題解決につながるのではないかと考えたのである。

【0010】かかる知見に基づき、種々の実験および検討を繰り返した結果、ポリマーとしては、親水性等に優れるポリエーテル骨格を主鎖に含み且つ側鎖に官能基を有する親水性ポリマーを用いることとした。そして、この親水性ポリマーを含み、かつ、該ポリマーの架橋性を利用する架橋性の材料であれば、上記課題を一挙に解決できることを確認し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明にかかる架橋性材料は、主鎖にポリエーテル骨格を有するとともに側鎖に官能基を有する親水性ポリマーを含み、前記親水性ポリマーの架橋性を利用することを特徴とする。

【0011】本発明にかかるコーティング剤は、本発明

の架橋性材料を必須成分として含む、ことを特徴とする。本発明にかかる成型材料は、本発明の架橋性材料を必須成分として含む、ことを特徴とする。本発明にかかる接着剤は、本発明の架橋性材料を必須成分として含む、ことを特徴とする。本発明にかかる水性インク受容体は、本発明の架橋性材料により基材が表面処理されてなる、ことを特徴とする。

【0012】本発明にかかる成型体は、本発明の架橋性材料を架橋して得られる、ことを特徴とする。

10 【0013】

【発明の実施形態】以下、本発明にかかる架橋性材料、および、その架橋性材料を必須成分として含むコーティング剤、成型材料、接着剤、ならびに、その架橋性材料から得られる水性インク受容体、成型体に関する詳細を具体的に説明する。

【架橋性材料】本発明にかかる架橋性材料は、主鎖にポリエーテル骨格を有するとともに側鎖に官能基を有する親水性ポリマーを含み、前記親水性ポリマーの架橋性を利用するものである。ここで、本発明にかかる架橋性材

20 料は、上記親水性ポリマーのみからなる場合、他の成分をも含む場合、のどちらであってもよいとし、特に限定はされない。

【0014】本発明におけるポリエーテル骨格とは、—R—O—結合が2つ以上の連続した繰り返し単位を1つ以上含む構造を示す。Rは、炭素数2～20の有機残基であれば特に限定されない。例えば、脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基等が挙げられる。また、前記有機残基Rには、脂肪族および芳香族の炭化水素基以外の置換基が含まれていてもよい。例えば、水酸基、カルボキ

30 シル基、アミノ基、ハロゲン基、スルホン基、オキソゾリン基、イソシアナート基等が挙げられる。上記有機残基Rは2種以上を用いてもよい。上記有機残基Rは、好ましくは、炭素数2～6の脂肪族炭化水素基である。

【0015】本発明における親水性ポリマーの側鎖の官能基は、酸基であれば特に限定はない。例えば、カルボキシル基、スルホン基、フェノール性水酸基等が挙げられ、より好ましい官能基は、カルボキシル基である。本発明における親水性ポリマーとは、水と親和性のあるものであれば特に限定はない。水に完全に溶解する水溶性

40 ポリマーのみならず、水100質量部に対して0.1質量部以上溶解するポリマーも含む。また、水を吸収する吸水性ポリマーも含む。親水性ポリマーの具体例としては、ポリエーテルポリエステル、ポリアルキレンオキサイドに(メタ)アクリル酸をグラフト重合させてなるグラフトポリマー等が挙げられるが、好ましくは、ポリエーテルポリエステルである。

【0016】上記親水性ポリマーとしては、特に限定されるわけではないが、例えば、ポリアルキレンオキサイドを、多価酸無水物、多価イソシアネート化合物、多価エポキシ化合物などで鎖延長させて得られるポリマーな

どが好ましいが、上記多価イソシアネート化合物や多価エポキシ化合物などを使用した場合は、得られる親水性ポリマーが簡単に3次元化しやすく、製造時の粘度が上昇したり、塗工作業に際して溶剤等への溶解性が制限されるなどの問題が生じる可能性があるため、リニアーナー親水性ポリマーが得られやすい多価酸無水物を使用することがより好ましい。この場合、上記ポリアルキレンオキサイドにより、主鎖にポリエーテル骨格を有するようにすることができ、上記多価酸無水物などにより、上記親水性ポリマーの側鎖に官能基を有するようにすることができる。

【0017】上記ポリアルキレンオキサイドとしては、特に限定はされないが、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリエピクロルヒドリン、およびこれらの共重合物等の、炭素数2~6の脂肪族環状エーテルまたは炭素数2~6の脂肪族グリコールから得られるものを好ましく挙げることができる。なかでもポリエチレングリコールがより好ましい。上記ポリアルキレンオキサイドは1種のみ用いても、必要に応じて2種以上を混合併用してもよい。前記ポリアルキレンオキサイドが、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールから選ばれる少なくとも1種であると、得られる親水性ポリマーの分子量が大きく、工業的に効率よく得られるため好ましい。

【0018】前記ポリアルキレンオキサイドの数平均分子量は、特に限定はされないが、通常、200~30,000であることが好ましく、より好ましくは300~30,000であり、さらにより好ましくは700~25,000であり、最も好ましくは1,000~20,000である。ポリアルキレンオキサイドの分子量が上記範囲より小さないと、十分な機械的強度を有する親水性ポリマーまで鎖延長させるのに高価な鎖延長剤を多量に使用し、かつ、長時間反応させる必要があるため、非常に生産効率が悪くなる。また、ポリエステル成分が多くなり、親水性が低下するため、本発明にかかるコーティング剤、成型材料、接着剤としての効果が低下するおそれがある。一方、ポリアルキレンオキサイドの分子量が上記範囲より大きいとポリアルキレンオキサイドの溶融粘度が高くなるため、仕込みが困難になるなど、取り扱いに問題が生じる。また、ポリアルキレンオキサイドと、例えば多価酸無水物と、の鎖延長反応により得られた親水性ポリマーの場合、ポリエステルおよび/またはポリカルボン酸および/またはポリカルボン酸塩の含有割合が小さくなり、耐水性が低下するために好ましくない。

【0019】上記多価酸無水物は、分子内に2つ以上の酸無水物基を有するものであれば特に限定はないが、多価酸無水物の具体例としては、ブタン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸二酸無水物、二無水ビロメリット

- 酸、ビフェニルテトラカルボン酸二酸無水物、p-ターフェニル-3, 4, 3', 4'-テトラカルボン酸二酸無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二酸無水物、1, 2, 3, 4-シクロヘキサンテトラカルボン酸二酸無水物、ナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二酸無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二酸無水物、2, 3, 4, 5-テトラヒドロフランテトラカルボン酸二酸無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、ビシクロ[2. 2. 2]オクト-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二酸無水物等の2価酸無水物；無水マレイン酸-スチレン共重合体、無水マレイン酸-酢酸ビニル共重合体、無水マレイン酸-塩化ビニル共重合体、無水マレイン酸-ブタジエン共重合体、無水マレイン酸-メチルビニルエーテル共重合体、無水マレイン酸-エチレン共重合体等が挙げられる。これらの多価酸無水物は1種または必要に応じて2種以上を混合したものでも良い。これらのなかでも、多価酸無水物が、二無水ビロメリット酸、ブタン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸二酸無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二酸無水物から選ばれる少なくとも1種であると、反応性および製造効率が高いためさらに好ましい。
- 【0020】上記多価酸無水物の使用量は、特に限定されないが、前記ポリアルキレンオキサイド1モルに対して0.1~4.0モルが好ましく、より好ましくは0.2~3.0モル、さらに好ましくは0.3~2.0モル、最も好ましくは0.5~1.5モルである。多価酸無水物のポリアルキレンオキサイドに対する使用量が上記範囲より小さいと、未反応のポリアルキレンオキサイドが生成ポリマー内に多く含まれるため、生成した親水性ポリマーの機械的強度が低下する。また、上記範囲より大きいと、多価酸無水物で封鎖されたポリアルキレンオキサイドが反応系内に多く生成するため、反応における成長因子である水酸基が反応系から消失して反応が停止してしまう。その結果として、両末端を多価酸無水物で封鎖された分子量の小さいポリアルキレンオキサイドが、生成物中に数多く存在することになり、機械的強度が低下する。
- 【0021】上記ポリアルキレンオキサイドと多価酸無水物とを用いて親水性ポリマーを得る場合、その製造方法は、特に限定されないが、ポリアルキレンオキサイドと多価酸無水物とを、金属化合物、金属単体、アンモニアおよびアミン類からなる群より選ばれる少なくとも1種の中和剤の存在下で反応させることが好ましく、より好ましくは、ポリアルキレンオキサイドと多価酸無水物との反応前および/または反応中に上記中和剤を存在させて反応させることである。前記中和剤として用いられる金属化合物および金属単体を構成する金属原子の具体例としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジ

ウム、セシウム、フランシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ラジウム、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、クロム、モリブデン、タンクスデン、マンガン、鉄、ルテニウム、オスミウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、銅、銀、亜鉛、カドミウム、水銀、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、鉛、アンチモン、ビスマス、スカンジウム等が挙げられ、これらの中から1種または2種以上を用いてもよく、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、アルミニウム、チタン、ジルコニウムから選ばれる1種または2種以上であると比較的取り扱いやすく、カルボン酸塩として導入されやすく、比較的安定な塩となるため好ましい。

【0022】前記中和剤として用いられる金属化合物としては、上記金属原子からなる酸化物、カルボン酸塩、金属アルコキシド、炭酸塩、水酸化物、水素化物、過酸化物、塩化物、硫酸塩、硝酸塩、リン酸塩、亜硫酸塩、炭化物等が挙げられる。これらの金属化合物は1種または必要に応じて2種以上を使用したものでもよい。中でも、金属化合物が、酸化物、炭酸塩、水酸化物、カルボン酸塩から選ばれる少なくとも1種であると、ポリエチレンリコールおよびポリエーテルポリエステルに対する相溶性がよいため、金属を容易に導入することができ、安全性が高く、製造時の取り扱いが容易で、安価であるために好ましい。

【0023】前記中和剤としては、金属化合物でない金属単体をそのまま使用することもできる。金属単体の具体例として特に好ましいものとして、リチウム、ナトリウム、カリウム等が挙げられる。ただし、このような金属単体を使用する場合は、空気や湿気で反応し、火災を引き起こす危険性が高いので安全性に万全を期する必要がある。前記中和剤として用いられるアミン類の具体例としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、ビリジン、ピロリジン、ピロール、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジアミノプロピルアミン、ヘキサメチレンジアミン、1, 4-ジアザビシクロ

[2. 2. 2] オクタン、ヒドラジン、N, N-ジメチルシクロヘキシルアミン、エチルアミン、アニリン、トルイジン、アリルアミン、ジアリルアミン、トリアリルアミン、イソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、3, 3'-イミノビス(プロピルアミン)、2-エチルヘキシルアミン、3-(2-エチルヘキシルオキシ)プロピルアミン、3-エトキシプロピルアミン、ジイソブチルアミン、3-(ジエチルアミノ)プロピルアミン、ジ-2-エチルヘキシルアミン、3-(ジブチルアミノ)プロピルアミン、テトラメチルエチレンジアミン、

10 トリー-n-オクチルアミン、tert-ブチルアミン、2-ブチルアミン、ピコリン、ビニルピリジン、ビペコリン、ビペラジン、ビペリジン、ピラジン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等を挙げることができる。これらのアミン類は1種または必要に応じて2種以上を使用したものでも良い。中でも、アミン類がトリエチルアミン、ビリジン、トリプロピルアミン、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン、テトラメチルエチレンジアミンから選ばれる少

なくとも1種であると、入手し易く安価であり、アミン類がカルボン酸塩として導入しやすいため好ましい。

【0024】前記中和剤の使用量は、特に限定されないが、上記多価酸無水物1モルに対して0. 001~1. 0モルが好ましく、より好ましくは0. 01~6. 0モル、さらに好ましくは0. 05~5. 0モル、最も好ましくは、0. 1~4. 0モルである。添加量が前述の範囲よりも多いと、中和剤が親水性ポリマー中に均一に分散、溶解できなくなるため、親水性ポリマーの機械的強度が低下する。また、中和剤が少ないと、反応時間が長くなり、製造効率が低下する。中和剤の添加量が前述の範囲よりも少ないと、中和剤の添加効果であるpH調整効果および機械的強度を増加させる効果が著しく低下する。

【0025】中和剤の添加の際、中和剤の分散を良くするために溶媒を用いても構わないが、無溶媒の方が溶媒を除去する工程を省略できるため効率がよい。上記親水性ポリマーを得る反応を行う場合、反応温度は、特に限定はされないが、好ましくは70~300°C、さらに好ましくは80~200°C、最も好ましくは90~180°Cである。反応温度が前述の範囲より低いと、反応時間が何時間もかかったり、未反応の原料が残るなど生産効率が低下する場合があるため好ましくない。また、反応温度が前述の範囲より高いと、反応中に生成したポリエーテルポリエステルが熱劣化を起こす場合があるため好ましくない。

【0026】上記反応を行う場合、反応圧は、通常0. 003 MPa以上、好ましくは0. 030以上、さらに好ましくは0. 080 MPa以上、最も好ましくは0. 094 MPa以上である。反応圧が低すぎると、反応系

40 は減圧状態となり、得られる親水性ポリマー中の水酸基等との間で、副反応である脱水反応が促進される。副反応が促進されると、親水性ポリマーのカルボキシル価が低下し、親水性ポリマーの分子間に存在するカルボキシル基等の官能基等の凝集力が失われ、機械的強度が著しく低下する。前記ポリアルキレンオキサイドを多価酸無水物によって鎖延長する反応において、反応系内に存在する活性プロトン化合物の量に着目して、その活性プロトン化合物の含有量を5, 000 ppm以下であることが好ましい。特にポリアルキレンオキサイドを多価酸無水物によって鎖延長する反応においては、典型的な活性

プロトン化合物は水であり、原料であるポリアルキレンオキサイドに多く含まれる。

【0027】ここで、上記反応系とは、ポリアルキレンオキサイドおよび／または多価酸無水物および／または中和剤および／または反応系内に残存する気体および／または反応装置および／または原料導入部であり、反応原料や反応生成物と直接または窒素・アルゴン・ヘリウムのような不活性気体等を介在して間接的に触れる可能性のある部分全てを含むとする。反応系内の活性プロトン化合物（ポリアルキレンオキサイドの場合の典型は水）の含有量は、5,000 ppm以下に調整することが好ましく、より好ましくは1,000 ppm以下、さらに好ましくは500 ppm以下、最も好ましくは200 ppm以下である。

【0028】活性プロトン化合物（ポarialキレンオキサイドの場合のその典型は水である）の含有量が前述の範囲より大きくなると、多価酸無水物は、該活性プロトン化合物に対しての反応活性がポarialキレンオキサイドより高いため、ポarialキレンオキサイドと反応する前に反応が起こり、本来、目的とするポarialキレンオキサイドとの反応が、起こりにくくなったり、起こらなくなったりするため好ましくない。つまり、該反応が起こりにくい、あるいは起こらないと目的とする鎖延長反応が有効に行われないので好ましくない。同様に、水以外の活性プロトンもポarialキレンオキサイドと多価酸無水物の反応を阻害する要因になる。水分以外の活性プロトンの具体例としては、メタノール、エタノール、ブロパノール、フェノール、エチレングリコール等のアルコール化合物、アンモニア、メチルアミン、アニリン等のアミン化合物、水素化ナトリウム、水素化カルシウム等の水素化化合物、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水酸化物、酢酸、ギ酸、シュウ酸、アクリル酸等のカルボキシル基を持ったカルボン酸化合物、硫酸、硝酸、塩酸、リン酸等の無機酸類、リンタングステン酸、リンモリブデン酸、トリフルオロメタンスルホン酸等のヘテロポリ酸類、その他、250°C以下で大気圧下または、1 Pa～0.09 MPaの真空中で揮発性があり酸無水物基と反応性のある置換基を持った化合物が挙げられる。

【0029】上述した水分以外の活性プロトンを持つ化合物が、反応系内に含まれる場合、5,000 ppm以下であることが好ましく、より好ましくは1,000 ppm以下、さらに好ましくは500 ppm以下、最も好ましくは200 ppm以下である。上述したように、ポarialキレンオキサイドの場合、その典型的な活性プロトン化合物は水であり、いかに含有される水の量が少ない原料のポarialキレンオキサイドを選択して使用するかが好ましい発明の実態である。例えば、反応系から水分を除去しながら該鎖延長反応をすることも、該反応の好ましい実施形態である。反応系内の活性プロトン化合

40 50

物の量を少なくする目的で行われる手法は特に限ることなく、この反応に応用することができる。

【0030】例えば、上述のように、原料として活性プロトン化合物（典型的は水）の量が少ないポarialキレンオキサイドを選択して使用することは好ましいが、活性プロトン化合物（典型的は水）の量が多くても、脱揮しながら反応させる等の工夫で系内の活性プロトン化合物の量を低減させることができ、好ましく該鎖延長反応を有効に起こさせることができる。前記反応を行う際には、高粘度用反応装置を用いて反応を行うと、さらに容易に効率良く製造することができるため好ましい。高粘度用反応装置の具体例としては、変形翼を連ねた搅拌軸を並べて配置した横型二軸混練装置、並べて配置された2本の搅拌軸と前記搅拌軸に位相を変形させて組み込まれた凸レンズ形状のパドルとを有するセルフクリーニング型の横型二軸混練装置、格子状の翼を連ねた軸無し構造の搅拌部を並べて配置した横型二軸混練装置、内側に配置された板状搅拌翼と、前記板状搅拌翼の外側に同心状に配置された変形螺旋状翼とを有する縦型混練装置、逆円錐リボン翼を有する縦型混練装置、ねじり格子状の翼を連ねた軸無し構造の搅拌翼を有する縦型混練装置一軸または二軸押し出し機、排出用の一軸または二軸押し出し機を備えている変形翼を連ねた搅拌軸を並べて配置した横型二軸混練装置等が挙げられる。

【0031】上述の高粘度用反応装置に脱揮装置を併設し、ポarialキレンオキサイドと多価酸無水物との反応で、親水性ポリマーを合成しながら平行して脱揮を行い、反応を目的のレベルまで完結させることもできる。また、上記高粘度用反応装置で親水性ポリマーを合成しながらおよび／または合成後に、成型用粉体、助バインダー、流動化剤等を混合してもよい。また、前記反応を行う際には、反応初期においては低粘度であるが、反応後期になると分子量とともに粘度も上昇して搅拌が困難になるのを防ぐために、溶媒を使用してもよい。反応溶媒の具体例としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、炭酸エチレン、炭酸プロピル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、アニソール、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルプロピルケトン、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素、アセトニトリル、ビリジン、ジメチルホルムアミド、エチレンジアミン、プロピレンジアミン等を挙げることができる。これらの反応溶媒の1種または必要に応じて2種以上を混合したものを使用してもよい。

【0032】本発明でいう親水性ポリマーの有する官能基がカルボン酸である場合は、酸価は、特に限定されないが、0.8～16.0が好ましく、より好ましくは2.0～8.0、さらに好ましくは4.0～20である。酸価が前述の範囲より小さい場合、発色性、境界線、吸水性、裏抜け、耐水性が低下するために好ましくない。前

11

述の範囲より大きい場合、親水性ポリマー中に占める芳香族基や脂肪族基等の疎水基の割合が多くなるため水溶性が低下し、本発明におけるコーティング剤、成型材料、接着剤としての機能が低下するため好ましくない。本発明でいう親水性ポリマーについては、その数平均分子量は、5,000～500,000であることが好ましい。数平均分子量はGPC（ゲルパーキエーションクロマトグラフィー）で測定した値とする。数平均分子量が5,000未満であると、本発明の架橋性材料を、例えば、水性インク受容体用表面処理剤として基材表面に使用して処理した場合、塗膜の強度が不十分となり、具体的には、インクジェット用プリンターで印刷した場合、プリンターのガイドローラーの跡がつきやすくなったり、傷がつきやすくなるおそれがある。また数平均分子量が500,000より大きくなると、例えば、溶媒への溶解性が低下したり、塗工後の乾燥時に支持体がカールしてしまうことがあり好ましくない。

【0033】本発明にかかる架橋性材料中の、上記親水ポリマーの含有量は、特に限定されるわけではないが、1～100質量%であることが好ましく、より好ましくは10～100質量%、さらにより好ましくは50～100質量%である。上記含有量が1質量%未満の場合には、架橋密度が不十分であり、目的の耐水性を得られないことがある。本発明において「親水性ポリマーの架橋性を利用する架橋性材料」とは、本発明にかかる架橋性材料が、該架橋性材料中に、架橋され得る親水性ポリマーを有する架橋性材料であることを意味する。例えば、該架橋性材料に含まれる親水性ポリマー自身が、該ポリマーのみで、紫外線等の電離放射線の照射などにより架橋され得るものであることをいう。また、後述するように、該架橋性材料に含まれる親水性ポリマーが、架橋剤などにより、架橋され得るものであることも好ましい。

【0034】本発明の架橋性材料に、紫外線等の電離放射線が照射され、該架橋性材料に含まれる親水性ポリマーが架橋される場合とは、該親水性ポリマー中のヘテロ結合において、ヘテロ原子に隣接した炭素上の水素は紫外線等の照射によりラジカルとして比較的解離しやすいため、分子鎖上にいくつかのラジカルが発生し、こうしてできたポリマー分子鎖上のラジカル同士が結合して、架橋構造が形成されることによるものと考えられる。この架橋は、ポリマー同士の架橋であり、またラジカル濃度も低いため、架橋密度の低いゆるやかな架橋構造が形成される。そのため、照射後の架橋性材料は、親水性や吸水性を維持したまま、耐水性、機械的強度、経時安定性、接着性がバランスよく向上したものとなる。逆に照射時間が長すぎると、いくら架橋剤を添加していないからといって、架橋密度が上がりすぎ、親水性や吸水性の低下を招く。したがって照射時間も一定時間以内である必要がある。

【0035】上述の通り、本発明の架橋性材料に含まれ

10

12

る親水性ポリマーを架橋させる場合は、通常放射線硬化型樹脂などの硬化に必要とされる光開始剤や光増感剤や光架橋剤あるいは不飽和結合含有化合物は特に必要ないが、照射後の架橋性材料の各種性能を低下させない範囲、および架橋効率の向上の目的で、これらの添加物、化合物を併用してもよい。前記電離放射線としては特に制限はないが、上述した紫外線の他、例えば、 α 線、 β 線、 γ 線、X線および電子線等が挙げられる。ただし α 線、 β 線、 γ 線またはX線は人体への危険性の問題があるため、取り扱いが容易で工業的にもその利用が普及している紫外線が有効であり好ましい。

20

【0036】上記電離放射線により親水性ポリマーを架橋させる場合、その照射時間は、電離放射線の種類にもよるが、例えば紫外線であれば、高圧水銀灯を用いた場合は10秒以内が好ましく、より好ましくは1秒以内である。10秒以上であると架橋密度が高くなりすぎて、親水性や吸水性が低下する場合があり、生産効率も低下するため経済的にも好ましくない。使用する光源としては、例えば、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、キセノンランプ、およびタンクステンランプ等が使用される。本発明にかかる架橋性材料は、さらに、架橋剤を含んでいてもよい。この場合も、上記親水性ポリマーを架橋させることができ、しかもより容易に架橋させることができるので好ましく、本発明の架橋性材料は「親水性ポリマーの架橋性を利用する」ということができる。

30

【0037】上記架橋剤としては、特に限定はされないが、一般的な多官能化合物を使用することができる。上記多官能性化合物としては、反応可能な官能基を2つ以上持つもの、または、本発明でいう官能基（上記親水性ポリマーが側鎖として有する官能基）が、例えば上記多価酸無水物などに由来する酸基（例えば、カルボキシル基）である場合、前記酸基と塩形成可能な2価以上の金属および/または金属化合物であれば、特に限定はない。なお、上記多官能性化合物は、1種のみであってもよいし、2種以上であってもよい。

40

【0038】前記酸基と架橋反応可能な官能基の具体例としては、例えば、エポキシ基、アジリジン基、オキサゾリン基、アミノ基、イソシアネート基、ベンゾグアナミン基、メラミン基等が挙げられ、好ましくは、オキサゾリン基、イソシアネート基、エポキシ基がよい。また、2つ以上の官能基の種類は同じであってもよいし、2種以上であってもよく、例えば、1個のオキサゾリン基と1個のエポキシ基とを有する化合物も前記多官能化合物として用いることができる。前記酸基と架橋反応可能な官能基を2個以上有する化合物としては、具体的には、例えば、前記酸基含有ポリマーが有する酸基がカルボキシル基である場合には、エポキシ化合物類、メラミン化合物類、ベンゾグアナミン化合物類、イソシアネート化合物類、オキサゾリン化合物類、アミン化合物類、アジリジン化合物類、シランカップリング剤等が挙げら

50

れ、これらは1種のみで用いても2種以上を併用してもよい。本発明においては、これらの中でも特に、オキサゾリン化合物類が好ましい。

【0039】上記エポキシ化合物類としては、特に限定はされないが、具体的には、例えば、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ソルビタンポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ベンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、トリグリシジルトリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、グリセロールポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、レゾルシンジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、エチレンジコールジグリシジルエーテル、ポリエチレンジコールジグリシジルエーテル、プロピレンジコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレンジコールジグリシジルエーテル、ポリテトラメチレンジコールジグリシジルエーテルなどが好ましく挙げられる。これらは1種のみ用いても2種以上併用してもよい。

【0040】上記メラミン化合物類またはベンゾグアミン化合物類としては、特に限定はされないが、具体的には、例えば、ヘキサメトキシメチロールメラミンおよびその変性物などが好ましく挙げられ、詳しくは、以下に列挙する三井サイアナミッド株式会社製のサイメルシリーズ(C-番号)やマイコートシリーズ(M-番号)がある。上記シリーズのうち、完全アルキル型としては、C-300、C-301、C-303、C-350、C-232、C-235、C-236、C-238、C-266、C-267、C-285、C-1123、C-1123-10、C-1170、M-506などが挙げられる。メチロール基型としては、C-370、C-771、C-272、C-1172、M-102などが挙げられる。イミノ基型としては、C-325、C-327、C-703、C-712、C-254、C-253、C-212、C-1128、M-101、M-106、M-130、M-132、M-508、M-105などが挙げられる。メチロール/イミノ基型としては、C-701、C-202、C-207などが挙げられる。これらは1種のみ用いても2種以上併用してもよい。

【0041】上記イソシアネート化合物類としては、特に限定はされないが、具体的には、例えば、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、3,3'-ジメチルフェニル-4,4'-ジイソシアネート、ジアニシジンジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート、テトラメ

10

20

30

40

50

チルキシリエンジイソシアネート、イソフォロンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、trans-1,4-シクロヘキシルジイソシアネート、リシンジイソシアネートなどが好ましく挙げられる。これらは1種のみ用いても2種以上併用してもよい。

【0042】上記オキサゾリン化合物類としては、特に限定はされないが、具体的には、例えば、ビスオキサゾリン、多価オキサゾリン化合物(例えば、日本触媒株式会社製、商品名:エボクロスWS-700)、オキサゾリン環を側鎖に有するポリマー(例えば、日本触媒株式会社製、商品名:エボクロスWS-500)などが好ましく挙げられる。これらは1種のみ用いても2種以上併用してもよい。上記アミン化合物類としては、特に限定はされないが、具体的には、例えば、トリエチレンテトラミン、エチレンジアンミン、1,4-ジアザビシクロ-(2,2,2)-オクタンなどが好ましく挙げられる。これらは1種のみ用いても2種以上併用してもよい。

【0043】上記アリジン化合物類としては、特に限定はされないが、具体的には、例えば、トリス-2,4,6-(1-アリジニル)-1,3,5トリアジン、トリス[1-(2-メチル)-アリジニル]フォスフィンオキシド、ヘキサ[1-(2-メチル)-アリジニル]トリフォスファトリアジンなどが好ましく挙げられる。これらは1種のみ用いても2種以上併用してもよい。前記酸基と塩形成可能な2価以上の金属および/または金属化合物を構成する金属原子としては、特に限定されないが、具体的には、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ラジウム、スカンジウム、イットリウム、チタン、ジルコニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、テクネチウム、レニウム、鉄、ルテニウム、オスミウム、銅、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム、亜鉛、カドミウム、水銀、アルミニウム、珪素、ガリウム、ゲルマニウム、錫、鉛、タリウム、ビスマス、アンチモン、ポロニウム、テリウム、セレン、ランタノイド類、アクチノイド類等が挙げられる。好ましくは、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、亜鉛、アルミニウム、鉄、銅が、酸基(例えば、カルボキシル基)と塩形成し易いため、好ましい。

【0044】前記酸基と塩形成可能な2価以上の金属および/または金属化合物は、酸基(例えば、カルボキシル基)と反応可能であれば、その化合物の形態は特に限定されない。例えば、金属単体、酸化物、カルボン酸塩、水酸化物、硫化物、リン酸塩、亜リン酸塩、硝酸塩、亜硝酸塩、塩酸塩、硫酸塩、亜硫酸塩、スルホン酸塩、炭酸塩、炭化物等が挙げられる。本発明において用いることができる架橋剤としての多官能化合物としては、本発明の効果をより十分に發揮できる点で、より好

15

ましくは、オキサゾリン化合物類、中でも、多価オキサゾリン化合物である。

【0045】本発明の架橋性材料に、架橋剤としての上記多官能化合物を含むようにする場合は、その含有量は、特に限定されるわけではないが、上記親水性ポリマーの含有量に対して、0.1～100質量%であることが好ましく、より好ましくは1～50質量%、さらにより好ましくは3～20質量%である。上記含有量が、0.1質量%未満の場合は、十分な耐水性、機械的強度、経時安定性、接着性が得られないことがあり、100質量%を超える場合は、架橋密度が高くなりすぎて親水性や吸水性が低下することとなる。上述のように、本発明の架橋性材料に架橋剤を含むようにして、親水性ポリマーの架橋を可能にしている場合、架橋反応を行う処理方法としては、加熱処理や常温乾燥等の一般的架橋方法などを挙げることができる。また、上記電離放射線の照射による処理も併用してもよい。

【0046】上記加熱処理を行う場合、その条件としては、特に限定はされないが、加熱温度は、50～200℃が好ましく、より好ましくは80～150℃である。上記加熱温度が低すぎると、例えば乾燥不十分となったりして、十分な架橋をするのに長時間を費やすこととなり、高すぎると親水性ポリマー自体が分解する可能性がある。また、加熱処理時間は、0.1～30分が好ましく、より好ましくは1～10分である。上記加熱処理時間が短すぎると、加熱温度によっては、例えば乾燥不十分となったりして、十分な架橋ができないおそれがあり、長すぎると、親水性ポリマー自体が分解する可能性がある。

【0047】上記常温乾燥処理を行う場合、その条件としては、特に限定はされるわけではないが、架橋剤の種類にもよるが、24時間以上放置することが好ましい。本発明にかかる架橋性材料には、必要に応じて、核材、顔料、分散剤、増粘剤、pH調整剤、潤滑剤、流動変性剤、界面活性剤、消泡剤、抑泡剤、剥離剤、浸透剤、蛍光増白剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤等を添加する事也可能である。なかでも、さらに核材を含んでいることが好ましい。上記核材としては、親水性ポリマーの結晶化を防ぐ効果のある微粒子であれば、特に限定されるわけではないが、例えば、有機物微粒子でも無機物微粒子でもよく、耐水性の面からシリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア等の無機微粒子が好ましく、特にシリカ、アルミナが好ましい。これらは単独で使用してもよいし2種類以上併用してもよい。シリカ微粒子としては合成シリカでもいいし、天然に産出するシリカでも良い。合成シリカとしてはコロイド状水溶液のコロイダルシリカ、気相で合成された無水シリカ超微粒子、また粒子径が比較的大きな粒子を特殊なミルによって任意の粒径に物理的に破碎したもの等も使用可能である。コロイド状シリカとしては日産化学(株)のスノーテックス、Du P 50

10

20

30

40

16

ont社のLudox、Monsanto社のSyton、Nalco社のNalcoag等の商品名で入手することが可能である。またアルミナ微粒子としては、日本化学(株)のアルミナゲル#520等の商品名で入手することが可能である。

【0048】上記核材すなわち上記微粒子の粒子径は、好ましくは1000nm以下で、親水性ポリマーの球晶化を防ぐことのできる大きさであれば特に限定されないが、例えば、本発明にかかる架橋性材料から得られる水性インク受容層、成型体、接着層などに透明性が必要な場合500nm以下が好ましく、さらに吸水性を向上させるためには100nm以下が好ましく、最も好ましくは50nm以下である。また粒子形状は特に限定されないが、球形に近いものが好ましい。本発明の架橋性材料に、上記核材を含むようにする場合、その含有量は、特に限定されるわけではないが、上記親水性ポリマーの含有量に対して、1～200質量%であることが好ましく、より好ましくは10～100質量%、さらにより好ましくは50～100質量%である。上記含有量が、1質量%未満の場合は、例えば、水性インク受容体を得た場合に、画質向上に効果がなく、200質量%を超える場合は、例えば、塗工した場合に、塗膜強度が低下することとなる。

【0049】上記顔料としては、特に限定されるわけではないが、例えば、スメクタイト、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、カオリין、タルク、クレイ、ハイドロタルサイト、炭酸カルシウム、酸化亜鉛、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、水酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、ケイソウ土、ゼオライト等を挙げることができる。本発明の架橋性材料に、上記顔料を含むようにする場合、その含有量は、特に限定されるわけではないが、上記親水性ポリマーの含有量に対して、0.1～50質量%であることが好ましく、より好ましくは1～30質量%、さらにより好ましくは3～20質量%である。上記含有量が、0.1質量%未満の場合は、例えば、水性インク受容体を得た場合に、印刷時にインクが裏写りするおそれがあり、50質量%を超える場合は、例えば、インク濃度が薄く見えることとなるおそれがある。

【0050】本発明の架橋性材料は、使用および処理後の耐水性をさらに向上させるために金属アルコキシドを含んでいてもよい。上記金属アルコキシドとしては、特に限定はされないが、例えば、オルガノシラン、アルミニウムアルコキシド、チタンアルコキシド、ジルコニアアルコキシド、シラノール変性ポリビニルアルコール等が挙げられ、なかでも、シラノール変性ポリビニルアルコール等が好ましい。上記金属アルコキシドの使用量および濃度は、それぞれ金属アルコキシドの溶媒への溶解性が保持される範囲内で使用できる。オルガノシランとしてはテトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン

等が、アルミニウムアルコキシドとしてはアルミニウムトリイソプロポキシド等が、チタンアルコキシドとしてはチタンテトライソプロポキシド等が好ましく用いられる。またシラノール変性ポリビニルアルコールとしてはクラレ社製の機能性ポリビニルアルコール、Rシリーズ等が入手しやすく、使用可能である。また、本発明の架橋性材料が、上記無機微粒子を含む場合であって、例えば、水性インク受容体用表面処理剤として使用する場合、基材となるものの表面に架橋性材料を塗工した後、熱処理することで金属アルコキシドを無機微粒子と反応させ、耐水性の高い皮膜を形成する（金属アルコキシドで処理する）ことも可能であるし、塗工前にあらかじめ金属アルコキシドで処理された微粒子を用いても同様の効果が得られる。

【0051】本発明の架橋性材料に、上記金属アルコキシドを含むようにする場合、その含有量は、特に限定されることはなく、上記親水性ポリマーの含有量に対して、1～50質量%であることが好ましく、より好ましくは5～20質量%である。上記含有量が、1質量%未満の場合は、例えば水性インク受容体を得た場合などに、十分な耐水性が得られないおそれがあり、50質量%を超える場合は、親水性や吸水性、例えば、インク吸収性が低下するおそれがある。本発明に係る架橋性材料を架橋すると、フィルムおよびシートをはじめとする各種成型体の機械的強度が向上する。特に、架橋剤が多官能のオキサゾリン化合物類を使用した時に、機械的強度向上の効果は大きい。

【0052】また、本発明に係る架橋性材料を架橋すると、架橋によって得られたポリマーの経時安定性が向上する。すなわち、各種方法の架橋による新たな結合が発生する。そのため、ポリエーテルポリエステルの加水分解に伴うポリマー劣化により物性低下するのを防ぐ効果がある。特に、UV照射による架橋や、多官能のオキサゾリン化合物類を使用して架橋を行った時に効果が大きい。

〔用途〕本発明にかかる架橋性材料については、その用途としては、特に限定はされないが、例えば、水性インク受容体用表面処理剤などのコーティング剤、フィルムやシートなどを成型するための成型材料、バインダー、接着剤、潤滑剤などを好ましく挙げることができる。

【0053】なかでも、水性インク受容体用表面処理剤などのコーティング剤、成型材料、接着剤として用いることが、本発明の架橋性材料の優れた特性を十分に発揮させることができると好ましい。

(コーティング剤) 本発明にかかるコーティング剤は、本発明の架橋性材料を必須成分として含む、ことを特徴とする。本発明にかかるコーティング剤中の本発明の架橋性材料の含有割合は、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは1.0質量%以上、さらに好ましくは10.0質量%以上である。

【0054】本発明にかかるコーティング剤の使い方は、特に制限はなく、例えば、紙、木材、フィルム、プラスチック、硝子、陶器、金属等の各種基材にコーティングすることができる。本発明にかかるコーティング剤は、塗料を含んでもよい。また、本発明にかかるコーティング剤を塗工したり、フィルムを積層しても良い。また、本発明にかかるコーティング剤の主成分となる架橋性材料は、水溶性を有するので、精密部分やキズがつきやすいシートの表面等に塗布して、部品の組立等が終了した後に、表面にコーティングした本発明にかかるコーティング剤を洗い流すなど、一時保護膜として使用できる。

【0055】本発明にかかるコーティング剤は、水や有機溶媒などで希釈して各種基材に塗布後、乾燥させて水や有機溶媒を揮発させても良いし、また、熱可塑性を利用して、各種基材に対して加熱融解させた樹脂の膜（フィルム状）を融着させても良い。また、本発明にかかるコーティング剤は、紙の表面にコーティングすることで、水性インク受容層を形成することができる。

(水性インク受容体用表面処理剤) 上述のように、本発明にかかる架橋性材料はコーティング剤に用いることができるが、コーティング剤として特に好ましいものとして、水性インク受容体用表面処理剤が挙げられる。

【0056】本発明にかかる架橋性材料を、水性インク受容体用表面処理剤として用いる場合は、特に限定されることはなく、該架橋性材料を溶媒で希釈し塗工液とすることが好ましい。上記溶媒としては、特に限定されることはなく、環境および安全性の面から水が好ましいが、上記核材などの微粒子の分散性が著しく変化しない範囲でアルコール等の有機溶媒も使用可能で、単独又は混合して使用できる。本発明の架橋性材料を、例えば水性インク受容体用表面処理剤として用いるために、上述のように溶媒で希釈して塗工液とする場合においては、その希釈具合は塗工液を基材に塗工できる粘度があれば特に限定されないが、親水性ポリマーの濃度が0.1～50質量%となるように該架橋性材料を希釈することが好ましく、より好ましくは5～30質量%、さらにより好ましくは10～20質量%である。上記親水性ポリマーの濃度が、0.1質量%未満の場合は、十分な塗工層の厚さを得るために塗工量を増やすねばならず、乾燥に多くの時間とエネルギーが必要となるため経済的でない。また、50質量%を超える場合は、微粒子と併用した際に粘度が高すぎて塗工性が悪くなる。また、該架橋性材料中に親水性ポリマー以外の成分が含まれる場合は、それらの含有量に関しては、親水性ポリマーに対する含有量で考慮すればよく、既に述べた親水性ポリマーに対する含有量範囲を採用することが好ましい。なお、上述のように、架橋性材料を溶媒により希釈した場合であっても、希釈後の状態を、概念的には架橋性材料としてもよいとする。

50

【0057】本発明の架橋性材料を、例えば、水性インク受容体用表面処理剤などとして用いる場合は、インク吸収性を向上させるために、親水性ポリマー以外の水溶性ポリマーを、上記核材などの微粒子の分散性に著しく影響を与えない範囲で、親水性ポリマーと併せて使用することも可能である。使用可能な水溶性ポリマーとしては、特に限定はされないが、例えば、PVP、PVA、ポリエチレンオキサイド、MC、HPC、CMC、でんぶん、カゼイン、アラビアゴム、アルギン酸ソーダ、ポリアクリル酸ソーダ、ポリジオキソラン等が挙げられる。本発明の架橋性材料に、上記水溶性ポリマーを含むようにする場合、その含有量は、特に限定されるわけではないが、上記親水性ポリマーの含有量に対して、1～200質量%であることが好ましく、より好ましくは5～100質量%、さらにより好ましくは10～50質量%である。上記含有量が、1質量%未満の場合は、上記水溶性ポリマーの特性を発揮することができず、200質量%を超える場合は、親水性ポリマーの架橋特性を活かせない場合がある。

【0058】(水性インク受容体) 本発明にかかる水性インク受容体は、上述した本発明にかかる架橋性材料により基材の表面が表面処理されてなるものである。特に、上述したような、水性インク受容体用表面処理剤としての架橋性材料を、基材の表面に塗工し、必要に応じて何らかの処理をして得られるものが好ましい。上記表面処理とは、特に限定はされないが、基材の表面に、水性インク受容体用表面処理剤としての架橋性材料を塗工し、その後何らかの処理をすることをいうとする。特に、本発明にかかる架橋性材料は、親水性ポリマーの架橋性を利用するため、本発明にかかる水性インク受容体を得るにあたっては、基材に塗工後、親水性ポリマーの架橋反応を行うための処理をすることが好ましい。架橋反応を行うための処理方法としては、紫外線などの電離放射線を照射する方法や、加熱する方法や常温乾燥する方法などの一般的架橋方法が挙げられる。なお、各処理方法の条件は、本発明にかかる架橋性材料について述べた条件と同様であることが好ましい。

【0059】本発明にかかる水性インク受容体を得る際に、用いることのできる基材としては、特に限定はされないが、例えば、紙、合成紙、白色フィルム、透明フィルム等が挙げられる。紙としては、上質紙、中質紙、アート紙、コート紙、キャストコート紙、箔紙、クラフト紙、含浸紙、蒸着紙等が適宜使用できる。またフィルム及びシートとしては、可とう性で、高強度、高光沢性を有するポリエチレンテレフタート、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリアセテート、ポリエチレン、ポリアロビレン等が使用可能であり、このうち透明性を有する基材はOHP用として用いることができ、従来よりも優れた発色性、画質を有し、かつインク受容層の球晶化を抑制された経時変化しにくい水性インク受容体とするこ

とができる。さらにインク受容層の強度を向上させるため、基材表面に塗工する前に、コロナ放電処理や各種アンダーコート処理することも可能である。

【0060】本発明にかかる架橋性材料を、上記基材の表面に塗工する方法としては、スピンドルコート法、ロールコート法、ブレードコート法、エアナイフコート法、ゲートロールコート法、バーコート法、サイズプレス法、スプレーコート法、グラビアコート法、カーテンコート法、ロッドブレードコート法、リップコート法、スリットダイコート法等の手法が好ましく、その後、必要に応じて、熱風乾燥機等で乾燥させることによって本発明にかかる水性インク受容体が得られる。本発明にかかる水性インク受容体においては、基材表面のインク受容層の厚さが、1.0～50μmとなるように、水性インク受容体用表面処理剤としての架橋性材料を、基材表面に塗工し表面処理することが好ましい。上記インク受容層の厚さが、1.0μm未満の場合、インクの水分を十分に吸収しきれず、鮮明な画像を得ることはできない。また、50μm以上の場合、塗工後の乾燥時などにカールする可能性があるので好ましくない。

【0061】本発明にかかる水性インク受容体において、インク受容層すなわち塗工層の塗工量は、0.5～50g/m²で、より好ましくは1.0～30g/m²である。0.5g/m²未満の場合、インクの水分を十分吸収することができず、インクが流れたり、画像がにじんだりして効果が十分発揮できない。また50g/m²よりも多い場合、乾燥時に記録媒体全体がカールしたり、印刷性能の顕著な効果も期待できないので経済的でない。本発明にかかる水性インク受容体については、その具体的な用途は、特に限定されるわけではないが、汎用のインクジェットプリンターなどに使用できる記録媒体、印刷用媒体、印刷用紙として用いることができるのはもちろんのこと、他にも、該水性インク受容体の特性を発揮できる用途に好適に用いることができる。

【0062】本発明の水性インク受容体は、親水性や吸水性だけでなく耐水性などにおいても高い性能を発揮し、かつ、それら相互のバランスにも優れたインク受容層を有する記録媒体である、ということができる。

(成型材料) 本発明にかかる成型材料は、本発明の架橋性材料を必須成分として含む、ことを特徴とする。本発明にかかる成型材料中の本発明の架橋性材料の含有割合は、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは1.0質量%以上、さらに好ましくは10.0質量%以上である。

【0063】本発明に係る架橋性材料を成型材料の必須成分とすると、架橋することにより、フィルムおよびシートをはじめとする各種成型体の機械的強度が向上する。特に、架橋剤が多官能のオキサゾリン化合物類を使用した時に、機械的強度向上の効果は大きい。本発明にかかる成型材料は、必要に応じて、酸化防止剤、熱安定

21

剤、紫外線吸収剤等の他滑剤、ワックス類、着色剤、結晶核剤、增量剤、補強繊維、各種安定化剤等を含有していてもよい。

(成型体：フィルムおよびシート) 本発明にかかる成型体は、本発明の架橋性材料を架橋して得られるものであり、成型体としては、好ましくはフィルムおよびシートが挙げられる。

【0064】フィルムおよびシートの成型方法については特に制限は無く、従来既知の如何なるフィルムおよびシートの製造方法をも適用することができる。具体的には、熱可塑性を利用するインフレーション法、Tダイ法、カレンダー法等が挙げられる。また、水や有機溶媒に溶解してフィルムおよびシート化するキャスト法が挙げられる。フィルムおよびシートを成型機を用いて成型する場合の好ましい製造例を以下に述べる。まず、本発明にかかる成型材料を、成型機に該成型機出口温度として好ましくは50°C～250°C、より好ましくは60°C～150°Cで押し出す。成型機出口温度がこの範囲より高い場合には、樹脂の溶解粘度が非常に低く、インフレーションによる成型の場合には樹脂が自重を支えきれなくなるためにフィルムの連続的な抜き取りが困難となる他、Tダイによる成型の場合には表面張力によって押し出し後の溶融フィルムの幅が狭くなったり、孔開き・膜切れ等の問題が発生する。さらに、ポリエーテルポリエステルを含んでなる樹脂を150°Cより高温に長時間保持すれば樹脂の劣化を招く場合もあり、得られるフィルムの品質の均一化を維持することが困難となるので好ましくない。また成型機出口温度がこの範囲より低い場合には、樹脂の溶解状態が不均一となるために均質なフィルムを得ることが困難となる他、樹脂の溶解粘度が高すぎるためにフィルムの生産性が著しく低下することがある。

【0065】つぎに、前記条件で押し出された溶融状態のフィルムは、好ましくは2秒～5分、より好ましくは5秒～3分の冷却時間で、好ましくは-30°C～60°C、より好ましくは0°C～50°Cに冷却され、フィルム化される。さらに、成型機出口温度が好ましくは50°C～150°Cでフィルム状に押し出し、得られたフィルムを好ましくは5秒～3分の冷却時間で好ましくは0°C～50°Cに冷却することにより、良好な表面平滑性、透明性、均一性および機械的物性を有する親水性フィルムを高い成型効率で製造することができる。本発明にかかる成型体としての親水性フィルムの厚さには特に制限は無く、一般に、100μm以下の場合、フィルムと表現し、それ以上の厚さの時、シートと表現する。

【0066】また、各種基材と積層フィルムを作ることができる。具体例としては、PET、各種生分解性樹脂、PVA、EVA、塩ビ、ポリカーボネート等が挙げられる。

(成型体：フィルム・シート以外の成型体) 本発明にか

22

かる成型体は、本発明の架橋性材料を架橋して得られるものであり、成型体としては、上述のように、好ましくはフィルムおよびシートが挙げられるが、その他の成型体として、例えば、射出成型体が挙げられる。本発明にかかる成型体としての射出成型体は、温度150°Cにおける溶融粘度が好ましくは30～20,000Pa·sである、数平均分子量が好ましくは10,000以上の架橋性材料を含む成型材料から得られるものであれば、その形状は問わない。具体的には、フィルム状成型体、板状成型体、棒状成型体、容器状成型体等の種々の形状が挙げられる。ただし、射出成型による成型方法では、前述したフィルムおよびシートも作成可能である。

【0067】また、本発明にかかる成型体としての射出成型体を得るための製造方法は特に限定はないが、例えば前記成型材料を通常の押し出し機で溶融させ、金型やダイ等に前記成型材料を前記押し出し機へ圧入する工程を含む方法等が挙げられる。本発明にかかる成型体としての射出成型体は、引っ張り強度、引っ張り破断伸度等に代表される機械的性質に優れていて、水溶性を有し、ベンゼン、メタノール、酢酸メチル、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、酢酸、アセトニトリル、ピリジン、アセトアルデヒド等の種々の有機溶剤にも溶解するという特徴を有している。

【0068】また、本発明にかかる成型体としての射出成型体は、前述のとおり、水に溶解する特徴を有している。したがって、該射出成型体を使用後に処理する際、水に溶解されて処理することが可能である。本発明にかかる成型体としての射出成型体は、射出中空成型体であってもよい。その場合も前記架橋性材料の溶融粘度が前述の範囲より小さく、有底パリソンのコアからの離型性が悪く良好な肉厚製品が得られず、また、溶融粘度が前述の範囲より大きいと、外観が良好な有底パリソンが得られない。前記射出中空成型体は、前記の架橋性材料を必須成分とする成型材料を、射出中空成型法、サンドイッチ射出中空成型法等によって中空製品化することにより得られる。射出中空成型の場合、可塑化される有底パリソン樹脂温度は、好ましくは70°C～200°Cであり、より好ましくは80°C～150°Cである。融点付近では樹脂が充分に可塑化されず未溶融となることや、有底パリソンの肌荒れ現象およびプロー時の延伸性がなく良好な製品形状が得られないなどの不都合が発生する。

また、可塑化される有底パリソン樹脂温度が前述の範囲を超えると、有底パリソンのコアからの離型性が悪くなり不都合がある。前記射出中空成型体は、ボトル状成型体等の種々の形状に成型される。

【0069】本発明にかかる成型体としての射出成型体は、二軸延伸射出中空成型体であってもよい。その場合も前記架橋性材料の溶融粘度が前述の範囲より小さいと、有底パリソンのコアからの離型性が悪く良好な肉厚

製品が得られず、また、溶融粘度が前述の範囲より大きいと、外観が良好な有底パリソンが得られない。前期二軸延伸射出中空成型体は、前記の架橋性材料を必須成分とする成型材料を、二軸延伸中空成型法による射出延伸中空成型法・押出延伸中空成型法・コールドパリソン延伸中空成型法等によって中空成型製品化することにより得られる。二軸延伸中空成型の場合、可塑化される有底パリソン樹脂温度は10~150°Cである。好ましくは20~120°C、さらに好ましくは30~100°Cである。融点以上では延伸効果が発現しない。また、結晶化温度以下では有底パリソンを延伸した場合均一に伸びず良好な肉厚製品が得られない。

【0070】前記二軸延伸中空成型体は、ボトル状成型体等の種々の形状に成型される。前記二軸延伸中空成型体は、前述のとおり、水に溶解する特徴を有している。したがって、該二軸延伸中空成型体を使用後に処理する際、水に溶解させて処理することが可能である。また、本発明にかかる成型体としての射出成型体は、前記で例示した射出中空成型体および二軸延伸中空成型体のほかに、インサート成型、射出圧縮成型、2色成型、サンドイッチ成型、成型同時印刷システム等の成型方法により得られた成型体であってもよい。

【0071】(接着剤) 本発明にかかる接着剤は、本発明の架橋性材料を必須成分として含む、ことを特徴とする。本発明にかかる接着剤中の本発明の架橋性材料の含有割合は、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは1.0質量%以上、さらに好ましくは10.0質量%以上である。本発明の接着剤は、種々の接着に使用できる。例えば、紙管用、木工用、合板、紙包装用、繊維用、建築内外装用、土木工事用、シーリング材、コーティング材、製本、写真、粘着テープ、粘着シート、プラスチック用、ゴム用、高分子発泡体用、履き物用、靴用、電気・電子工業用、自動車用、機械工業用、すき間の充填用、欠損部成形用等の種々の分野に用いられる。

【0072】また、本発明にかかる接着剤を構成する架橋性材料の水溶性を利用して、一時的に接着しておいた部分を、後から水で洗い流す等の仮接着やマスク材としての効果が期待できる。本発明にかかる接着剤は、使用方法によって、常温から溶媒が揮発して硬化するタイプ、重合性を利用して硬化するタイプ、エマルジョンタイプ、ホットメルトタイプ等として使うことができるが、架橋性材料の融点が比較的に低いことを利用したホットメルトタイプが好ましい。本発明にかかる接着剤は、本発明に係る架橋性材料を必須成分としてるので、架橋すると、架橋によって得られたポリマーの経時安定性が向上する。すなわち、各種方法の架橋による新たな結合が発生する。そのため、ポリエーテルポリエステルの加水分解に伴うポリマー劣化により物性低下するのを防ぐ効果がある。特に、UV照射による架橋や、多官能のオキサゾリン化合物類を使用して架橋を行った時に効果

10

が大きい。

【0073】

【実施例】以下に、実施例により、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。なお、以下では、便宜上、「質量部」を単に「部」と記すことがある。なお、分子量は、ゲルバーミエーションクロマトグラフィにより、ポリスチレン換算の数平均分子量を測定した。

(実施例1) 1リットルの卓上ニーダーに、数平均分子量14,000のポリエチレングリコールを500部、ピロメリット酸二無水物を7.7部(ポリエチレングリコールと等モル)および炭酸カルシウムを4.02部(ピロメリット酸二無水物の2倍モル)を仕込み、大気圧下で130°C、90分間の反応を行い、実施例1のポリエーテルポリエステル(1)を得た。

【0074】得られたポリエーテルポリエステル(1)の数平均分子量をゲルバーミエーションクロマトグラフィにより測定したところ、135,000であった。

(実施例2) 1リットルの卓上ニーダーに、数平均分子量14,000のポリエチレングリコールを500部およびピロメリット酸二無水物を7.7部(ポリエチレングリコールと等モル)を仕込み、大気圧下で130°C、90分間の反応を行い、実施例2のポリエーテルポリエステル(2)を得た。得られたポリエーテルポリエステル(2)の数平均分子量をゲルバーミエーションクロマトグラフィにより測定したところ、130,000であった。

【0075】(実施例3) 1リットルの卓上ニーダーに、数平均分子量4,000のポリエチレングリコールを500部およびピロメリット酸二無水物を26.7部(ポリエチレングリコールと等モル)を仕込み、大気圧下で130°C、90分間の反応を行い、実施例3のポリエーテルポリエステル(3)を得た。得られたポリエーテルポリエステル(3)の数平均分子量をゲルバーミエーションクロマトグラフィにより測定したところ、121,000であった。

(実施例A1) 実施例1のポリエーテルポリエステル(1)を20質量%水溶液にし、これをベースポリマーとして、このベースポリマー30部に、架橋剤としてWS-500(日本触媒株式会社製、商品名:エポクロスWS-500)0.44部を配合した後、No.60のバーコーターを用いて、ポリエステルフィルム上に乾燥膜厚20μmとなるように塗布した。その後、120°C×3分乾燥させ、水性インク受容体(1)を得た。

【0076】(実施例A2~A8) ポリエーテルポリエステルと架橋剤、および、それらの配合量を、表1に示すようにした以外は、実施例A1と同様の操作を行い、水性インク受容体(2)~(8)を得た。なお、架橋剤の詳細については以下のとおりである。デナコール850は、ナガセ化学工業社製。デナコール521は、ナガ

40

50

セ化学工業社製。サイメル370は、三井サイアナミッド社製。HMDIは、和光純薬工業社製。

(比較例A1) ポリエーテルポリエステル(1)を20質量%水溶液にした後、No.60のバーコーターを用いて、ポリエステルフィルム上に乾燥膜厚20μmとなるように塗布した。その後、120℃×3分乾燥させ、比較水性インク受容体(1)を得た。ただし、この乾燥時の加熱処理では、架橋反応は起こらなかった。

【0077】(比較例A2) ポリエーテルポリエステル(2)を用いた以外は、比較例A1と同様の操作を行い、比較水性インク受容体(2)を得た。また、乾燥時の加熱処理では、架橋反応は起こらなかった。

(比較例A3) ポリエーテルポリエステル(3)を用いた以外は、比較例A1と同様の操作を行い、比較水性インク受容体(3)を得た。また、乾燥時の加熱処理では、架橋反応は起こらなかった。

【0078】(実施例A9) ポリエーテルポリエステル(1)を20質量%水溶液にし、これをベースポリマーとして、このベースポリマー30部を、No.60のバーコーターを用いて、ポリエステルフィルム上に乾燥膜厚20μmとなるように塗布した。その後、UVを1秒*

10 *照射し、水性インク受容体(9)を得た。なお、UV照射に関する装置・照射条件は以下のとおりである。

・装置：紫外硬化用光源装置UB031-5BM(アイグラフィックス社製)

・光源：紫外硬化用水銀ランプ形式H03-L31、80W/cm

・照射条件：照射距離10cm、1秒照射

(実施例A10) ポリエーテルポリエステルとその配合量を表1に示すようにした以外は、実施例A9と同様の

10 操作を行い、水性インク受容体(10)を得た。

【0079】なお、UV照射に関する装置・照射条件は実施例A9と同様である。

(実施例A11) ポリエーテルポリエステルとその配合量を表1に示すようにし、さらに、核材としてコロイダルシリカ(日産化学社製、商品名：スノーテックスO-L、シリカ20質量%含有)微粒子30部を配合した以外は、実施例A9と同様の操作を行い、水性インク受容体(11)を得た。なお、UV照射に関する装置・照射条件は実施例A9と同様である。

【0080】

【表1】

	ベースポリマー		架橋方法		微粒子 (部)
	親水性 ポリマー	(部)	架橋剤	(部)	
実施例A1	(1)	30	WS-500	0.44	1
実施例A2	(1)	30	WS-500	4.4	10
実施例A3	(2)	30	デナコール850	0.22	2
実施例A4	(2)	30	デナコール521	0.33	2
実施例A5	(2)	30	サイアル370	0.24	2
実施例A6	(2)	30	HMDI	0.15	2
実施例A7	(2)	30	WS-500	0.88	2
実施例A8	(3)	30	WS-500	1.38	1
実施例A9	(1)	30	—	—	—
実施例A10	(2)	30	—	—	—
実施例A11	(3)	30	—	—	30
比較例A1	(1)	30	—	—	—
比較例A2	(2)	30	—	—	—
比較例A3	(3)	30	—	—	—

【0081】(水性インク受容体、比較水性インク受容体の評価) 得られた水性インク受容体(1)～(11)、および、比較水性インク受容体(1)～(3)に、エプソン製インクジェットプリンターPM-700Cで画像印刷し、タック、吸水性、にじみ、発色性、耐水性1および耐水性2について、以下の基準で評価した。その結果を表2に示す。なお、表中の「官能基/COOH」は、配合したポリエーテルポリエステルの有するカルボキシル基1つあたりの、配合した架橋剤の官能基の数である。

〔タック〕水性インク受容体を、23℃×湿度65%雰囲気50

40℃空気下に24時間以上放置した後、塗膜表面のべとつきを指触評価した。

【0082】

○：何回触っても全くべたつかない。

△：数回繰り返し触るとややべたつく。

×：最初からべたつき感がある。

〔吸水性〕印刷直後の画像を指でこすり、指に付着するインクの量で評価した。

○：インクが全く付着しない。

△：インクがわずかに付着した。

×：インクが多量に付着した。

【0083】〔にじみ〕印刷後の画像を肉眼で目視し評価した。

○：にじみが無く、鮮明な画像である。

△：ややにじみがあり、若干ぼやけた画像である。

×：にじみが多く、画像が不鮮明である。

〔発色性〕印刷後の画像を肉眼で目視し評価した。

○：発色濃度が高く、はっきりした画像である。

【0084】

△：発色濃度がやや低く、ややぼやけた画像である。

×：発色濃度が低く、かすんだ画像である。

〔耐水性1〕印刷画像に水滴を一滴落とし、10秒後に

ティッシュペーパーで拭き取ったあとの画像を肉眼で目*

* 視評価した。

○：色はほとんど落ちない。

△：やや色は落ちる。

×：インク受容層ごと溶解して全く色は残らない。

【0085】〔耐水性2〕水性インク受容体を、12時間水中に浸漬し、浸漬前後の質量変化を評価した。

○：初期質量の80%以上を維持。

△：初期質量の30%以上を維持。

×：初期質量の5%以下に低下。

10 【0086】

【表2】

	評価					
	タック	吸収性	にじみ	発色性	耐水性 1	耐水性 2
実施例A1	○	○	○	○	△	△
実施例A2	○	○	○	○	△	△
実施例A3	△	○	○	○	△	×
実施例A4	○	○	○	○	△	△
実施例A5	△	○	○	○	△	△
実施例A6	○	○	○	○	△	△
実施例A7	○	○	○	○	○	○
実施例A8	○	○	○	○	○	○
実施例A9	○	○	○	○	○	△
実施例A10	○	○	○	○	○	△
実施例A11	○	○	○	○	○	△
比較例A1	×	△	△	△	×	×
比較例A2	×	△	△	△	×	×
比較例A3	×	△	△	△	×	×

【0087】(実施例B1) 実施例1で得られたポリエーテルポリエステル(1)を20質量%水溶液とし、これをベースポリマーとして、このベースポリマー30部に、架橋剤として多価オキサゾリン化合物(日本触媒株式会社製、商品名:エポクロスWS-700)0.44部を配合したあと、表面がテフロン(登録商標)処理されたSUSバットに水溶液を流し込み、100°Cで30分間加熱することにより、水を蒸発させて乾燥を行うとともに、架橋反応を起こさせ、乾燥膜厚150μmのフィルム(1)を得た。

【0088】フィルム(1)のフィルム強度を測定したところ、破断強度207kgf/cm²、破断伸度840%であった。なお、上記引張試験は、JIS K7121に準拠して、試験速度20mm/minで行った(以下、同様)。つぎに、得られたフィルム(1)を40°C、80%の恒温恒湿機に入れて放置し、耐湿評価を1日ごとに行なった。耐湿評価は、フィルム強度を目視により下記のように判断した(以下、同様)。

○：両手で引っ張るとかなり延伸する。

【0089】

※△：両手で引っ張ると少し延伸したあと、破断した。

×：脆過ぎて、引っ張ることができなかった。

フィルム(1)の耐湿評価は以下の通りであった。

1~10日後:○、11日後:△

フィルム(1)の11日後のフィルム強度を測定したところ、破断強度135kgf/cm²、破断伸度450%であった。

40 (実施例B2) 実施例1で得られたポリエーテルポリエステル(1)を加熱プレスによって膜厚150μmのフィルムを得た。そのフィルムの表と裏をそれぞれ、1秒ずつUV照射してフィルムを架橋し、フィルム(2)を得た。

【0090】そのUV処理したフィルム(2)のフィルム強度を測定したところ、破断強度145kgf/cm²、破断伸度650%であった。フィルム(2)の耐湿評価は以下の通りであった。

1~9日後:○、10日後:△

フィルム(2)の10日後のフィルム強度を測定したところ、破断強度125kgf/cm²、破断伸度390%であった。なお、UV照射に関する装置および照射条件

29

件は以下の通りである（以下、同様）。

【0091】装置：紫外線硬化用光源装置UB031-5BM（アイソグラフィック社製）

光源：紫外線硬化用水銀ランプ形式H03-L31、80W/cm

照射条件：照射距離10cm、1秒照射

（比較例B1）実施例1で得られたポリエーテルポリエステル（1）を架橋させずに、加熱プレスによって膜厚150μmのフィルム（比較フィルム（1））を得た。比較フィルム（1）のフィルム強度を測定したところ、破断強度165kgf/cm²、破断伸度780%であった。

【0092】比較フィルム（1）の耐湿評価は以下の通りであった。

1~2日後：○、3日後：△、4日後：×

（実施例C1）実施例1で得られたポリエーテルポリエステル（1）を20質量%水溶液とし、これをベースポリマーとして、このベースポリマー30部に、架橋剤として多価オキサゾリン化合物（日本触媒株式会社製、商品名：エボクロスWS-700）0.44部を配合したあと、表面がテフロン（登録商標）処理されたSUSバットに水溶液を流し込み、100℃で30分間加熱することにより、水を蒸発させて乾燥を行うと同時に、架橋反応を起こさせ、乾燥膜厚100μmのホットメルトフィル接着剤を得た。このホットメルト接着剤を1cm×5cmの大きさに切り、コピー用紙を6cm×6cmの大きさに切った紙の2枚の間に挟み込み、100℃で加熱プレスを行って接着し、試験片（1）を得た。

【0093】得られた試験片（1）を40℃、80%の恒温恒湿機に入れて放置し、接着強度を1日ごとに評価した。接着強度は、耐湿評価は、2枚の紙を左右の手で、接着箇所に力がかかるように引張り、その様子を目視により下記のように判断した（以下、同様）。

30

○：両手で引っ張っても剥がれない。

△：両手で引っ張ると、一部が剥がれたが、残りの部分は剥がれない。

×：引っ張る前に、既に、剥がれている。

試験片（1）の接着強度は以下の通りであった。

【0094】恒温恒湿機に入る前：○、1~7日後：

○、8日後：△

（実施例C2）実施例1で得られたポリエーテルポリエステル（1）を加熱プレスによって、100μmのフィルム状にした。そのフィルム状ポリエーテルポリエステルの表と裏をそれぞれ、1秒ずつUV照射してホットメルト接着剤を得た。得られたホットメルト接着剤を実施例C1と同様にコピー用紙に挟み込み、100℃で加熱プレスを行って接着し、試験片（2）を得た。試験片（2）の接着強度は以下の通りであった。

【0095】恒温恒湿機に入る前：○、1~4日後：

○、5日後：△

（比較例C1）実施例C1と同様に実施例1で得られたポリエーテルポリエステル（1）を架橋させず、乾燥膜厚100μmのホットメルト接着剤を得た。得られたホットメルト接着剤を実施例C1と同様にコピー用紙に挟み込み、100℃の加熱プレスを行って接着し、比較試験片（1）を得た。比較試験片（1）の接着強度は以下の通りであった。

恒温恒湿機に入る前：○、1日後：△、2日後：×

【0096】

【発明の効果】本発明によれば、親水性や吸水性だけでなく、耐水性、機械的強度、経時安定性、接着性などにおいても高い性能を発揮し、かつ、それら相互のバランスにも優れたもの、となり得る架橋性材料、および、その架橋性材料を必須成分として含むコーティング剤、成型材料、接着剤、ならびに、その架橋性材料から得られる水性インク受容体、成型体を提供することができる。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁷

C09D 171/00

C09J 171/00

// C08G 63/668

C08L 67/00

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C09D 171/00

4J040

C09J 171/00

C08G 63/668

C08L 67/00

Fターム(参考) 4F006 AA12 AA20 AA35 AA36 AA39
AB32 AB35 AB52 BA10 CA01
CA10 EA03
4J002 BN181 CD012 CD042 CD142
CF101 CH051 CK041 DA076
DA086 DA096 DA106 DA116
DB016 DD056 DD066 DD076
DE056 DE066 DE076 DE086
DE096 DE106 DE116 DE126
DE136 DE146 DE156 DE226
DE236 DE246 DF036 DG026
DG046 DG056 DH036 DH046
DJ016 DK006 EG006 EN036
EN046 ER006 EU136 EU186
EU216 EV256 EW066 EW146
FD090 FD142 FD146 FD200
GH00 GJ01
4J005 AA04 AA10 AA11 BA00 BD02
BD04 BD05 BD06
4J029 AA01 AB01 AC01 AE01 AE11
AE13 AE18 FC14 FC35 FC41
FC43 FC46 HA01 HB06 JE032
JE052 JE182
4J038 CP091 DD161 DF021 DG131
GA05 GA06 GA13 NA04 NA06
NA11 NA12 NA26
4J040 DL151 ED061 EE021 EF131
GA05 GA07 GA25 JA02 JA03
LA01 LA05 LA06 LA07